



Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Centro Tecnológico - CTC

Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - EQA

**Biodiesel: um panorama sobre o cenário mundial e nacional, com foco em tecnologias e desafios.**

Alex Pinheiro da Silva

Florianópolis- SC

2018

Alex Pinheiro da Silva

**Biodiesel: um panorama sobre o cenário mundial e nacional, com foco em tecnologias e desafios.**

Trabalho de Conclusão do Curso de Graduação em Engenharia de Alimentos, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina apresentado como requisito para a obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Lanza.

Coorientador: Me. Jaime Marcos Bohn dos Santos.

Florianópolis – SC

2018

Este trabalho é dedicado à minha família: meus queridos pais Antônio da Silva e Stela Maris Pinheiro da Silva e meus padrinhos João Evandro da Silva e Regina Borges da Silva. Pois sem eles eu não estaria concluindo essa etapa tão importante da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família: em especial meus pais Antônio da Silva e Stela Maris Pinheiro da Silva e meus padrinhos João Evandro da Silva e Regina Borges da Silva. Sem vocês eu jamais teria chegado até onde cheguei e com certeza são frutos de inspiração diárias e amor incondicional.

Ao meu querido avô Zoroastro Soares Pinheiro, que teve uma participação enorme na minha criação e é responsável por me formar como o homem que sou hoje e da forma como levo minha vida hoje, sempre com honestidade, respeito, ética, integridade e amor.

Aos meus amigos de infância, que posso considerar praticamente irmãos: Felipe Bento Soares, Peter Stephen Connatser, Rodrigo Bellini e Pietro Soares. Agradeço por todos os anos de parceria, incentivo e aprendizado, independente da barreira da distância vocês sempre foram minha eterna fonte de motivação, aprendizado e inspiração, com certeza algumas das pessoas mais importantes da minha vida, com quem sei que poderei contar em outras tantas realizações profissionais e pessoais.

Aos meus eternos amigos e companheiros de estudos: Everton Grassi da Silva, Jeronymo Magalhães Neto, Ricardo de Paula e Victor Sanches. Agradeço por terem feito parte dessa etapa e conquista tão feliz da minha vida, acima de tudo terem estado sempre ao meu lado nos momentos mais felizes e tristes nesses últimos anos e terem sido fonte de aprendizado sobre humildade e caráter.

Ao professor e amigo, Marcelo Lanza que teve influência direta neste trabalho como orientador e também como pessoa que me deu a primeira oportunidade na área de pesquisa científica como bolsista do LATEC. Obrigado por todos o apoio e aprendizado.

Ao meu coorientador e amigo, Jaime Bohn Santos pela grande contribuição neste trabalho como mentor e tempo dedicado.

Agradeço também a Universidade Federal de Santa Caratina, pela honra e oportunidade cedida nessa formação profissional e pessoal.

## RESUMO

A energia, não é somente um recurso estratégico para um país, mas também um importante recurso de desenvolvimento social e econômico. Cada vez mais nos últimos anos, temos presenciado o aumento da escassez de combustíveis não renováveis, que estão causando diretamente impactos ambientais irreversíveis para o nosso planeta, sendo assim muitos países estão trabalhando no desenvolvimento de novas energias provindas de fontes renováveis com o intuito de resolver a crise energética atual. Os biocombustíveis estão entre as fontes de energia mais notáveis capazes de substituir os combustíveis fósseis. O biodiesel é um dos biocombustíveis quem tem ganhado maior atenção e investimentos nas últimas décadas, por apresentar um perfil baixo de emissão de gases, ser biodegradável, ser produzido a partir de fontes renováveis e poder ser utilizado em uma grande variedade de motores. Definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos de cadeia longa provindo de diversas matérias-primas renováveis, como óleos residuais, gordura animal e algas. Denominado biodiesel pois é um derivado de produtos biológicos e se assemelha ao diesel em performance. O Brasil apresenta um potencial enorme com relação a capacidade de produção segundo estudos realizados pela *National Biodiesel Board*, e de fato tem feito muitos investimentos para aumento da produção e implementação de projetos e políticas públicas para disseminação dos biocombustíveis no território nacional. Neste trabalho, estudou-se o panorama geral da produção de biodiesel no contexto nacional e internacional, passando por diversos aspectos importantes entre eles: visão geral do mercado nacional e internacional, a seleção de materiais primas, tecnologias de produção, tipos catalise e uma ênfase em especial na produção de biodiesel enzimático. Foi possível concluir que o mundo está voltado para resolver a questão da produção de combustíveis através de fontes renováveis. Muito ainda precisa ser desenvolvido e aprimorado tendo em vista diversos desafios na área de produção de biodiesel e em especial na produção de biodiesel enzimático de forma competitiva, mas o caminho está sendo traçado através de diversos institutos de pesquisa, empresas e incentivos de governos com implementação de políticas públicas.

**Palavras-chave:** Biodiesel. Biocombustíveis. Matérias-primas. Enzima.

## ABSTRACT

Energy is not only a strategic resource, but also an important resource for social and economic development. Increasingly in recent years, we have witnessed an increase in the scarcity of non-renewable fuels, which are directly causing irreversible environmental impacts to our planet, so many countries are working for the development of new energy technologies from renewable sources with the aim of resolving the current energy crisis. Biofuels are among the most notable energy sources capable of replacing fossil fuels. Biodiesel is one of the biofuels that has gained the most attention and investment in last decades, as it has a low gas emission profile, is biodegradable, is produced from renewable sources and can be used in a wide variety of engines. Defined as a blend of alkyl esters of long chain fatty acids derived from various renewable raw materials such as waste oils, animal fat and algae. Called biodiesel because it is a derivative of biological products and resembles diesel in performance. Brazil has enormous potential in terms of production capacity according to studies carried out by the National Biodiesel Board, and in fact has made many investments to increase the production and implementation of projects and public policies for dissemination of biofuels in the national territory. In this work, the general picture of the production of biodiesel in the national and international context was studied, going through several important aspects among them: overview of the national and international market, selection of raw materials, production technologies, types catalise and an emphasis in particular in the production of enzymatic biodiesel. It was possible to conclude that the world is focused on resolving the issue of fuel production through renewable sources. A lot must be developed and improved in view of several challenges in the area of biodiesel production and especially in the production of enzymatic biodiesel in a competitive way, but the way is being traced through several research institutes, companies and government incentives with implementation of public policies.

**Keywords:** Biodiesel. Biofuel 2. Keyword. Raw Materials. Enzyme.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	14
Figura 2 - Produção mundial de etanol e biodiesel – 2006 a 2016.....	17
Figura 3 - Evolução da produção de biodiesel de 2005 a 2014.....	18
Figura 4 - Evolução da produção de biodiesel em m <sup>3</sup> de 2007 a 2016.....	19
Figura 5 - Capacidade produtiva nominal e real produção de biodiesel, em 2016.....	20
Figura 6 - Reação de transesterificação.....	32
Figura 7 - Reações intermediárias de transesterificação para produção de biodiesel.....	33
Figura 8 - Fluxograma para produção de biodiesel via rota química.....	36
Figura 9 – Modelo de funcionamento de uma reação enzimática.....	40
Figura 10 – Fluxograma para produção de biodiesel via rota enzimática.....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - <i>Top</i> 10 países em termos absolutos para produção de biodiesel.....	16
Tabela 2 - Comparação entre as propriedades do biodiesel produzido com diferentes matérias primas.....	19
Tabela 3 - Características de culturas oleaginosas em diferentes aspectos.....	25
Tabela 4 - Composição típica de alguns óleos e gorduras.....	27
Tabela 5 - Vantagens e Desvantagens do processo de transesterificação com etanol e metanol.....	35
Tabela 6 - Sistema de classificação funcional das enzimas.....	41
Tabela 7 - Comparação entre os diferentes processos para obtenção de biodiesel.....	43



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CO <sub>2</sub>	Dióxido de Carbono
ASTM	<i>American Society of Testing and Material</i>
ANP	Agência Nacional do Petróleo
TAG	Triacilgliceróis
DAG	Diacilgliceróis
MAG	Monoacilgliceróis
AGL	Ácidos Graxos Livres
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Esters</i>
FAEE	<i>Fatty Acid Ethyl Esters</i>
NBB	<i>National Biodiesel Board</i>
CEIB	Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel
GG	Grupo Gestor
PNPB	Programa Nacional de Resíduos Sólidos
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
NaOH	Hidróxido de Sódio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
CH <sub>3</sub> NaO	Metóxido de Sódio
KOH	Hidróxido de Potássio
IUBMB	União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular
MeOH	Metanol
ppm	Partes por milhão
ml	Mililitros
rpm	Rotações por minuto

## Sumário

<b>1. Introdução .....</b>	<b>11</b>
<b>1.1 Objetivos.....</b>	<b>14</b>
<b>1.1.1 Objetivo geral .....</b>	<b>14</b>
<b>1.1.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>14</b>
<b>2. BIODIESEL.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Cenário Mundial .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 Biodiesel brasileiro.....</b>	<b>19</b>
<b>3. FONTES DE MÁTERIAS-PRIMAS .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Óleos residuais.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2 Óleos Vegetais .....</b>	<b>28</b>
<b>3.3 Gordura Animal.....</b>	<b>29</b>
<b>3.4 Algas.....</b>	<b>32</b>
<b>4. TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO .....</b>	<b>34</b>
<b>4.1 Rota Convencional.....</b>	<b>34</b>
<b>4.1.1 Catalise Básica.....</b>	<b>36</b>
<b>4.1.2 Catalise Ácida.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1.3 Metanol e Etanol .....</b>	<b>37</b>
<b>4.1.4 Processo produtivo via rota química.....</b>	<b>39</b>
<b>5. BIODIESEL ENZIMÁTICO.....</b>	<b>42</b>
<b>5.1 Enzimas.....</b>	<b>42</b>
<b>5.3 Tecnologia de produção de biodiesel enzimático .....</b>	<b>45</b>
<b>5.4 Catalise Enzimática .....</b>	<b>50</b>
<b>6. Conclusão.....</b>	<b>54</b>

## 1. Introdução

Energia não é somente um recurso nacional estratégico, mas também um importante recurso para o desenvolvimento social e econômico de um país. As últimas décadas testemunharam a escassez no carvão, petróleo e outras fontes de energia não renováveis, juntamente com os problemas ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis sendo que ambos os problemas têm dificultado seriamente o desenvolvimento global. Muitos países têm considerado o desenvolvimento de energia provindas de novas fontes, como o principal método de resolver a crise de energia e como uma estratégia de desenvolvimento ambiental importante (JI, 2016).

Entre as fontes alternativas de energia mais notáveis capazes de substituir os combustíveis fósseis, encontra-se os biocombustíveis. Atualmente, 86% da energia consumida em todo o mundo e quase 100% da energia utilizada no setor de transporte é fornecida por combustíveis fósseis não renováveis. Sendo assim, combustíveis alternativos para motores diesel, um dos grandes vilões na emissão dos gases de efeito estufa, tornam-se cada vez mais importantes para a produção sustentável de energia no mundo (ABBASZADEH; GHOBADIAN, 2012).

O biodiesel é um dos biocombustíveis que tem ganhado maior atenção nos últimos tempos pelo fato de oferecer muitos benefícios, entre eles: apresenta um perfil baixo de emissão de gases, não é tóxico, é biodegradável, provém de fontes renováveis, pode ser utilizado em muitos motores já existentes sem grandes alterações em seus *layouts*, é mais seguro de manusear e transportar devido seu maior ponto de inflamação e apresenta um excelente equilíbrio energético em relação aos combustíveis fósseis; o biodiesel contém 3,2 vezes a quantidade de energia necessária para produzi-lo. Devido a todos esses fatores, o desenvolvimento e a produção do biodiesel como fonte de energia tem ganhado atenção no mundo acadêmico e industrial. Tecnicamente ele é definido como uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, presentes na composição das estruturas de óleos vegetais e gorduras animais, e um álcool de cadeia curta, sua reação ocorre geralmente com auxílio de um catalizador (AARTHY, 2014; CRISTOPHER et al., 2014).

Um dos aspectos mais importantes para a produção do biodiesel é a seleção correta da matéria-prima. A seleção inadequada da matéria-prima pode causar um primeiro problema, que é a inviabilidade econômica do processo. Em todas as linhas de produção o custo da matéria-prima não deve ser superior a 50% do custo total do processo. Portanto, é de grande

interesse utilizar matérias-primas que teoricamente seriam resíduos industriais, ou seja, o aproveitamento das sobras de outros processos industriais para produção de biocombustível, como por exemplo óleos residuais de indústrias, restaurantes e sobras de gorduras animais em indústrias de carnes (ANUAR, 2016)

Hoje existe uma grande variedade de materiais com potencial para aplicação como matérias-primas na produção do biodiesel como os óleos residuais, que podem ser obtidos em lanchonetes e cozinhas industriais, comerciais e domésticas, indústrias de alimentos processados, esgotos municipais onde a parte sobrenadante é rica em matéria graxa e águas residuais de processos de algumas indústrias alimentícias. Os óleos residuais são matérias-primas duas a três vezes mais baratas que os óleos vegetais virgens e surgem como uma via economicamente mais barata para produção de biodiesel, além do aspecto econômico, tem-se um aspecto ambiental que é o aproveitamento de matérias-primas residuais, como biocombustíveis, sendo que esses resíduos seriam jogados na natureza e se transformariam em poluentes de grande demanda de oxigênio, ou seja, é uma matéria-prima ecológica e sustentável (PARENTE, 2003).

Atualmente, a maior parte do biodiesel é produzido por transesterificação com catálise química, utilizando majoritariamente o metanol, devido ao seu baixo custo e alta reatividade. Porém é questionável a sua utilização, pois a proposta dos biocombustíveis é justamente ser um recurso renovável e o metanol é um derivado do petróleo, tornando assim o biodiesel um combustível não totalmente renovável. Dessa forma surge o etanol como reagente, que é derivado de fontes totalmente renováveis, como uma opção para substituir o metanol (LIU, 2016).

Para a produção de biodiesel o método mais comum e utilizado é o da reação de transesterificação de óleos e gorduras, que pode ser classificada como transesterificação por catálise homogênea (com emprego de catalisadores químicos ácidos ou alcalinos), catalisadores heterogêneos (como as zeólitas ou argilas), catalisadores enzimáticos (lipases) ou ainda na ausência de catalisador, operando em condições supercríticas. Quimicamente, a reação de transesterificação pode ocorrer por catálise ácida ou básica que apresenta várias desvantagens, como o alto consumo energético, dificuldade de esterificar triglicerídeos com alta acidez “*free fat acid* (FFA)” e ainda a dificuldade de purificar o produto final devido a retirada de sais e água que é um custo adicional ao processo, além da presença de produtos químicos que precisam ser retirados e acabam gerando efluentes com alto impacto ambiental (AARTHY, 2014).

Uma alternativa à catálise química é a utilização de enzimas, as quais toleram a presença de ácidos graxos livres e de água na matéria-prima, além disso, os biocatalisadores enzimáticos

permitem operar em condições mais brandas que demandam menos consumo energético, gera um processo de produção mais simples, não ocorre saponificação, tornam mais fáceis os processos de recuperação e purificação dos produtos gerados e a enzima como catalizador pode ser recuperada e reutilizada em um novo processo (HAMA, 2013; AARTHY, 2014; CRISTOPHER et al., 2014).

As justificativas principais, para esse projeto, foram: Contribuir para a diminuição do impacto ambiental causado pelos combustíveis fósseis e ajudar o desenvolvimento de tecnologias para a produção de biocombustíveis através de uma análise do panorama geral do mercado e da indústria de biodiesel no Brasil e no mundo, aprofundar os conhecimentos na área de engenharia bioquímica, prover conhecimento técnico científico voltado para a sustentabilidade e apresentar novas tendências na área de produção de biodiesel na área industrial e acadêmica.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho foi realizar uma revisão bibliográfica sobre o processo produtivo de biodiesel dentro e fora do Brasil, levando em consideração diversos aspectos, como questões ambientais, matérias-primas e métodos de produção.

A segunda parte desse trabalho visa confrontar o processo tradicional de produção, catálise química, com um processo inovador, a catalise enzimática utilizando um novo tipo de enzima.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Por meio de uma revisão bibliográfica, apresentar de forma geral, as situações de mercado, a instituição de novas políticas de desenvolvimento, tendências nacionais, internacionais e projeções, a evolução e a disseminação do biodiesel no mercado e entender se essa evolução está acontecendo de forma sustentável;
- Apresentar dados e tendências no campo técnico científico, nacional e internacional, sobre a produção de biodiesel e sua relevância como alternativa para combustíveis fósseis;
- Mostrar quais são as tecnologias mais utilizadas atualmente para produção de biodiesel, mostrando as principais rotas químicas, com enfoque especial na rota enzimática.
- Entender quais são os grandes *gaps* e próximos desafios para a área de biocombustíveis, dando ênfase para o biodiesel;

## 2. BIODIESEL

### 2.1 Cenário mundial

Depois das decisões do Protocolo de Kyoto em 1997 e dos recentes relatórios do “*Intergovernmental Panel of Climate Change*” em 2007, reforçaram-se, em todo o mundo, as discussões sobre o crescimento do efeito estufa e a grande necessidade de rápida redução nas emissões de CO<sub>2</sub>. Governos de muitos países não somente estipularam valores-limite para a diminuição de emissões de gases provenientes dos combustíveis fósseis, mas também conduziram a substituição por energias renováveis a um tema principal. Não são apenas os países industrializados que estão interessados em diminuir a sua dependência do petróleo, os países emergentes e em desenvolvimento também estão aproveitando as suas condições naturais na produção própria de energias renováveis à base de matérias-primas vegetais (KOHLHEPP, 2010).

Sendo assim, a energia começou a ser um assunto cada vez mais discutido e abordado no âmbito político e científico, isso se deve ao fato de que existem cada vez mais novas pesquisas para desenvolvimento de tecnologias com foco em eficiência e sustentabilidade. É notório que a maior parte da energia produzida atualmente é provinda de fonte não renováveis como: petróleo, gás natural e carvão mineral, porém esses recursos estão hoje concentrados em apenas algumas regiões do mundo e cada vez mais a demanda por combustíveis tem aumentado. Dessa forma uma alternativa para suprir tal demanda é buscar meios para produção de energia sem a necessidade de utilizar fontes não renováveis. Entre diversas fontes renováveis de energia como: solar, eólica, geotérmica e hídrica, uma tem ganhado destaque, a biomassa para produção de biocombustíveis, em especial o biodiesel (PARENTE, 2003; FERNANDO et al., 2006).

O biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, seja proveniente de óleo vegetal, de gordura animal ou algas. Pode ser utilizado puro ou misturado em quaisquer proporções com o óleo mineral e de origem fóssil, notadamente como óleo diesel, em motores do ciclo diesel, sem a necessidade de onerosas adaptações (PRATES, 2007).

A União Europeia definiu biodiesel como um éster metílico produzido com base em óleos vegetais ou animais (Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu). Dessa forma, o biodiesel comercializado na Europa tem de ser obtido pela rota metólica, ou seja, tem de utilizar o metanol no processo de produção. Além disso, as especificações para o biodiesel são tais que favorecem a produção de biodiesel a partir de óleo de canola (*colza*), restringindo, por exemplo, o uso da soja no que se refere ao limite do índice de iodo. Cabe ao Comitê Europeu de

Normalização estabelecer normas adequadas para outros biocombustíveis além dos definidos na Diretiva 2003/30/CE (PRATES, C.P, 2007).

Nos Estados Unidos, o biodiesel é definido como um combustível renovável, produzido a partir de óleos vegetais ou animais, como o óleo de soja, para ser utilizado em motores de ciclo diesel. O biocombustível tem de atender às especificações da norma ASTM D-6751 (*ASTM – American Society of Testing and Materials*) (PRATES, C.P, 2007).

No Brasil, a Lei 11.097/05 define biodiesel como “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” (PRATES, C.P, 2007).

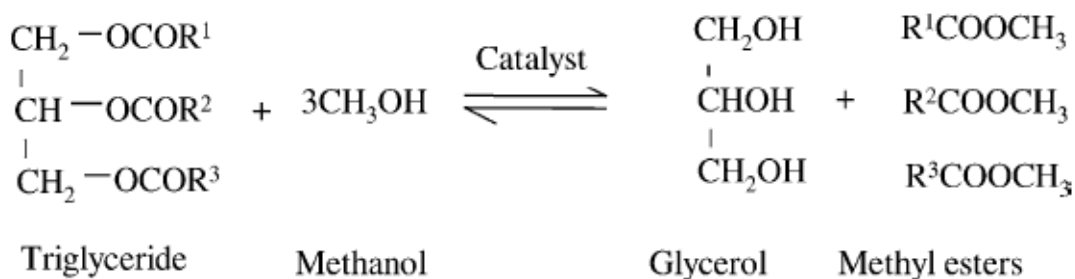
As especificações para biodiesel no Brasil, reguladas pela Resolução da ANP 42, de 24 de novembro de 2004, são menos restritivas que na Europa, de forma a permitir a produção do biodiesel com base em diversas matérias-primas. Essa flexibilização das especificações contribuiu não só para maior competitividade entre matérias-primas, mas também para a diversificação da produção em termos regionais (PRATES, C.P, 2007).

Basicamente, o biodiesel é definido como uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos de cadeia longa provindo de diversas matérias-primas renováveis, como óleos vegetais, óleos residuais, gordura animal e algas. A denominação biodiesel é conferida, pois é um derivado de produtos biológicos e se assemelha ao diesel em performance, ele é considerado como um possível substituto do diesel convencional e é geralmente, formado a partir de triglicéridos presentes em óleos vegetais por reação de transesterificação com um álcool de cadeia curta como o metanol ou etanol, o resultante é bastante semelhante ao óleo diesel convencional em suas principais características (MEHER et al., 2004).

A transesterificação é um processo de obtenção de um éster a partir de um ácido graxo com álcool, como mostrado na Figura 1, sendo que a reação pode ser catalisada pela presença de ácidos, bases e enzimas. Esse tipo de transesterificação que reagem o ácido graxo e o álcool é chamado de alcoólise (DEMIRBAS, 2007).



**Figura 1** - Equação para reação de transesterificação de triglicerídeos



Fonte: MEHER; SAGAR; NAIK (2004).

Para a produção dos ésteres ocorre uma reação entre os componentes de óleo vegetal ou gordura animal, geralmente os triacilgliceróis (TAG), podendo também conter diacilgliceróis (DAG), monoacilgliceróis (MAG) ou ainda ácidos graxos livres (AGL), dependendo do aspecto e das condições da matéria-prima. Os álcoois utilizados são do tipo mono-hídricos alifáticos primários ou secundários tendo de um a quatro átomos de carbono. Os mais utilizados são, metanol e etanol, formando assim ésteres metílicos de ácidos graxos (FAMES) e ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEEs), respectivamente (DEMIRBAS, 2007 *apud* SANTOS, 2016).

No início dos anos 80, houve uma discussão considerável a respeito do uso de óleo vegetal como combustível. Bartholomew (1981) abordou o conceito de usar alimentos para combustível, indicando que o petróleo deveria ser o combustível “alternativo”, em vez de óleo vegetal, gorduras e álcool sendo as alternativas e que alguma forma de energia renovável deveria começar a tomar o lugar dos recursos não renováveis (FANGRUI; HANNA, 1999).

Em níveis atuais de produção, o biodiesel requer um subsídio para competir diretamente com os combustíveis à base de petróleo. No entanto, os governos de diversos países estão fornecendo incentivos para encorajar o rápido crescimento da indústria do biodiesel, tendo em vista, por exemplo, que o fator econômico mais relevante para a produção do mesmo é o custo da matéria prima, que gira em torno de 80% do custo total de operação (GERPEN, 2005).

O biodiesel começou a ser utilizado em muito países da América, Europa e Ásia e tem apresentado, nas últimas décadas, cada vez mais potencial de produção, como apresentado na Tabela 1, isso se deve ao fato dele ser um combustível limpo uma vez que não contém carcinogênicos e seu teor de enxofre ser menor que o diesel mineral. Ele também possui alta biodegradabilidade e propriedades de lubrificação o que o torna um combustível ainda melhor. No entanto, algumas outras propriedades de biodiesel são motivo de preocupação e devem ser melhoradas para torná-lo utilizável em forma pura (isto é, 100% biodiesel B100). Estas

propriedades são; Aumentar o valor calórico, reduzir emissão de NOx, e melhoria das propriedades à baixa temperatura. Uma melhoria na estabilidade de oxidação também é desejado para evitar a deterioração com o tempo (SHARMA; SINGH, 2008).

**Tabela 1** – Top 10 países em termos absolutos para produção de biodiesel

Rank	Country	Volume potential (L)	Production (\$/L) <sup>a</sup>
1	Malaysia	14,540,000,000	\$0.53
2	Indonesia	7,595,000,000	\$0.49
3	Argentina	5,255,000,000	\$0.62
4	USA	3,212,000,000	\$0.70
5	Brazil	2,567,000,000	\$0.62
6	Netherlands	2,496,000,000	\$0.75
7	Germany	2,024,000,000	\$0.79
8	Philippines	1,234,000,000	\$0.53
9	Belgium	1,213,000,000	\$0.78
10	Spain	1,073,000,000	\$1.71

Fonte: SHARMA; SINGH (2008).

A produção de biodiesel é diversificada geograficamente com a produção espalhada por muitos países. Os principais países produtores de biodiesel de éster metílico de ácidos graxos (FAME), entre os anos de 2006 e 2016, foram os Estados Unidos (18% da produção global), Brasil (12%) e Indonésia, Alemanha e Argentina (cada um com 10%). Em 2015, quando a produção brasileira caiu 6,5% para 28,7 bilhões de litros, a produção global aumentou 7,5% em 2016 para 30,8 bilhões de litros. O aumento foi devido principalmente aos níveis de produção restaurados na Indonésia e Argentina e a aumentos significativos na América do Norte. A produção de biodiesel nos EUA aumentou 15% em 2016, atingindo 5,5 bilhões de litros em resposta a melhores oportunidades para o diesel dentro de novas legislações instauradas no país. No Canadá, a produção subiu 19% equivalente a 0,4 bilhão de litros (REN21, 2016)

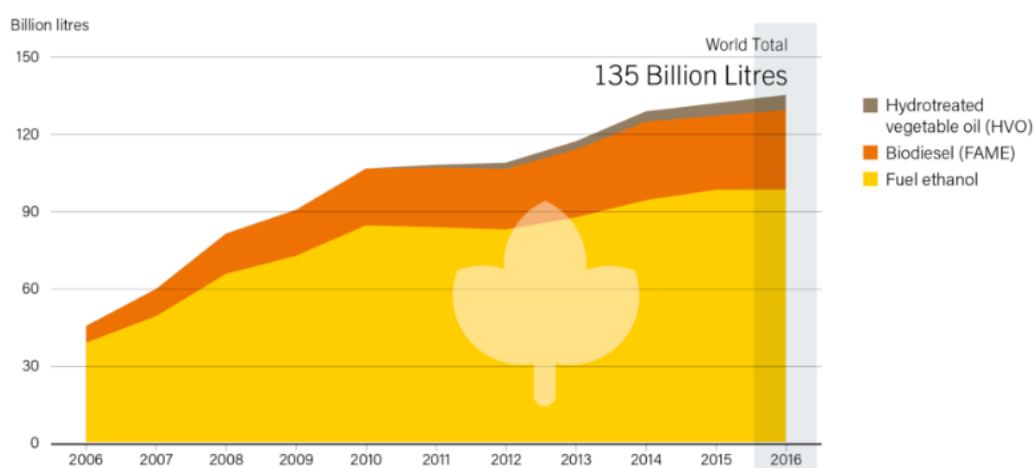
Em contrapartida, a produção de biodiesel no Brasil caiu em 3% em um valor de 3,8 bilhões de litros, apesar de um aumento obrigatório na mistura, segundo leis vigentes no país. A redução provavelmente resultou de um declínio na demanda por consumo de diesel associado a um nível reduzido de atividade comercial. Na Argentina, a produção de biodiesel se recuperou de uma queda em 2015, subindo 43% em um valor de 3 bilhões de litros. Essa expansão foi estimulada pelo aumento da demanda interna (que responde por cerca de 45% da produção) e pelas melhores perspectivas de mercado nos Estados Unidos e no Peru (REN21, 2016)

A produção europeia de biodiesel caiu 5% em um valor de 10,7 bilhões de litros. A Alemanha foi novamente o maior produtor europeu (3 bilhões de litros), seguida pela França (1,5 bilhão de litros). A produção caiu 11% em ambos os países, mas aumentou na Espanha (1,1 bilhão de litros, alta de 1%) e na Polônia (0,9 bilhão de litros, alta de 8%) (REN21, 2016)

Na Ásia, após um declínio significativo de 1,7 bilhão de litros em 2015, a produção da Indonésia aumentou 76% para um valor de 3,0 bilhões de litros em 2016, impulsionada por uma série de medidas destinadas a estimular o mercado doméstico e tornar a Indonésia novamente a maior produtora da região. A produção de biodiesel, na China, caiu cerca de 10%, devido à redução do uso de diesel (ligado à desaceleração da atividade industrial) (REN21, 2016)

Podemos ver como todas essas estatísticas tiveram um impacto no nível mundial de produção de biodiesel, visualizando a figura 2.

**Figura 2** - Produção mundial de etanol e biodiesel – 2006 a 2016



Fonte: REN21 (2016).

## 2.2 Biodiesel brasileiro

A questão dos biocombustíveis mantém o centro das atenções nacionais e internacionais em razão de um aumento excessivo do preço do petróleo e da discussão mundial sobre a diminuição de emissão de CO<sub>2</sub> e consequente diminuição do efeito estufa pelo uso de energias renováveis. Biocombustíveis são produtos à base de fontes naturais (biológicas) como exemplo o etanol por meio do álcool da cana-de-açúcar, já na Europa é produzido da beterraba ou do amido (milho, trigo, raízes e de tubérculos) (KOHLHEPP, 2010).

Estudos divulgados pelo NBB – *National Biodiesel Board*, órgão que se ocupa com a implementação do biodiesel nos Estados Unidos, afirmam categoricamente que o Brasil tem condições de liderar a produção mundial de biodiesel, promovendo a substituição em pelo menos 60% da demanda mundial atual de óleo diesel mineral. Acrescenta-se que tais estudos são revestidos de grande confiabilidade, pois foram realizados utilizando recursos com base em altas tecnologias (PARENTE, 2003).

O Brasil tem desenvolvido estudos para a produção de biodiesel desde meados dos anos 70, fazendo tentativas de aumentar a produção e incentivar a adoção do mesmo pelo mercado nacional. Os primeiros estudos para a implementação de uma política para o biodiesel no Brasil iniciaram em 2003, com a criação da Comissão Executiva Interministerial do Biodiesel (CEIB) e do Grupo Gestor (GG) pelo governo federal, já em 2004 o governo brasileiro iniciou o Programa Nacional de Produção do Biodiesel (PNPB), com o objetivo inicial de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira. Com enfoque na inclusão social e no desenvolvimento regional, o principal resultado dessa primeira fase foi a definição de um arcabouço legal e regulatório (KOHLHEPP, 2010; ANP 2017).

O PNPB valoriza especialmente a participação de pequenos produtores de mamona no Nordeste e de óleo de dendê no Norte, além de outras culturas da agricultura familiar em todo o Brasil. Isso significa inclusão social mostrando um caráter muito maior do programa, mas também exige a garantia de qualidade e a capacidade à competição. No ano de 2004, por meio do Decreto Nº 5.527/2004, foi criado o selo “Combustível Social”, como mostra a figura 3, com o intuito de incentivar financeiramente e por incentivos fiscais, a produção de biodiesel que envolvessem os agricultores familiares na produção e comercialização de sua matéria-prima (KOHLHEPP, 2010; SANTOS, 2016).

**Figura 3** – Evolução da produção de biodiesel de 2005 a 2014

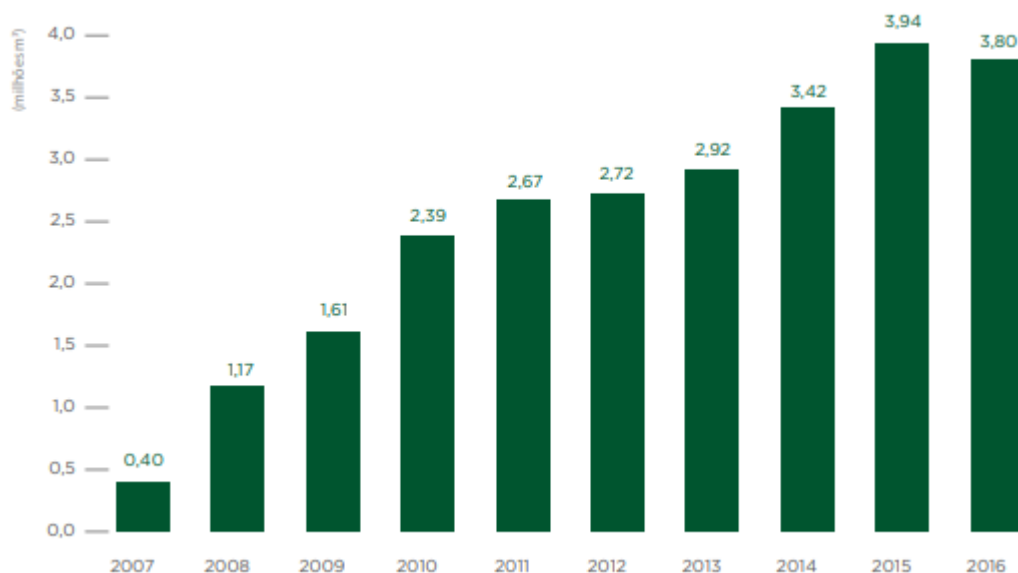


Fonte: ANP, 2017.

Em 13 de janeiro de 2005 foi sancionada a Lei Nº 11.097, deu início a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, permitiu a mistura de 2% de biodiesel no diesel e estipulou prazo de três anos para que a mistura se torna-se obrigatória, dessa forma em 2008 a

mistura de biodiesel puro (B100) ao óleo diesel passou a ser obrigatória. Em 2013, oito anos após a promulgação da lei, o percentual obrigatório de mistura passou a ser de 5%. Por meio dessas leis de incentivos é perceptível a evolução da produção do biodiesel que pode ser visualizada na Figura 4 (BNDES, 2007).

**Figura 4** – Evolução da produção de biodiesel em m<sup>3</sup> de 2007 a 2016.



Fonte: ANP, 2017.

A mistura de biodiesel no Brasil é legalmente estabelecida desde 2008. Primeiramente, a mistura obrigatória era de 2% e, pouco a pouco, foi elevada até 5% em 2013, o que corresponde a uma produção de 2,4 bilhões de litros. Segundo informação do Ministério da Agricultura, o biodiesel puro, à base de soja, é capaz de concorrer com o preço de 60 US\$/barril de petróleo. A mamona, com 705 litros/ha, e a palmeira de dendê com 5.000 litros/ha, têm um rendimento muito maior do que a soja, com rendimento de 400 litros/ha (KOHLHEPP, 2010).

A proporção de biodiesel adicionada ao óleo diesel passou a ser de 6% a partir de julho e 7% a partir de novembro de 2014, de acordo com a Lei nº 13.033/2014. Em 2014, a capacidade nominal para produção de biodiesel no Brasil era de cerca de 7,7 milhões de m<sup>3</sup> (21,2 mil m<sup>3</sup>/dia). E já tivemos novos avanços na implementação do biocombustível com a Lei nº 13.263/2016 que alterou a Lei nº 13.033/2014, citada anteriormente, determinando um cronograma de aumento do teor de biodiesel a partir de 2017 da seguinte maneira: até março de 2017 – 8%, até março de 2018 – 9% e até março de 2019 – 10%. Porém em 2018, no dia

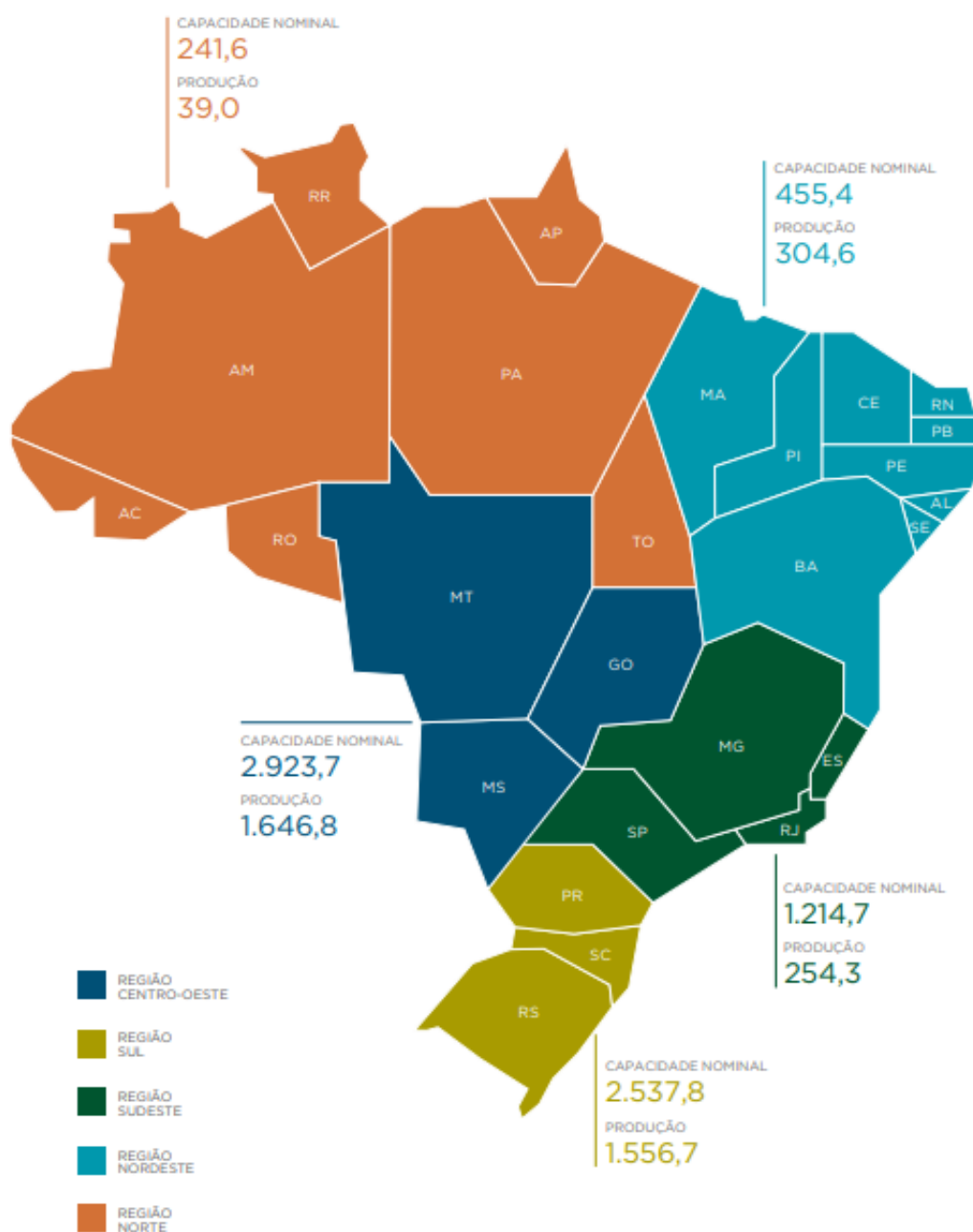
01/03/2018, a mistura obrigatório implementada foi de 10%, antecipando em um ano o aumento da mistura pré-estabelecida para 2019, mostrando o sucesso, adequação e implementação do programa. (ANP, 2015; ANP 2017).

A especificação do biodiesel tem sido aprimorada constantemente ao longo dos últimos anos, o que tem contribuído para o seu alinhamento com as normas internacionais e harmonização da sua qualidade às condições do mercado nacional, assegurando maior segurança e previsibilidade aos agentes econômicos. Dessa forma, o biodiesel já é uma realidade, e garante ao Brasil uma posição de destaque em relação ao resto do mundo. Juntos, etanol e biodiesel fortalecem a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional e a imagem do Brasil como país que valoriza a diversidade de fontes energéticas (ANP, 2015; ANP 2017).

Em 2016, a capacidade nominal de produção de biodiesel (B100) no Brasil era de cerca de 7,4 milhões de m<sup>3</sup> (20,5 mil m<sup>3</sup>/dia). Entretanto, a produção nacional foi de 3,8 milhões de m<sup>3</sup>, o que correspondeu a 51,3% da capacidade total, que comparação a 2015, a produção de biodiesel foi 3,5% inferior (ANP, 2017)

É interessante analisar os números que cada região do país produz e assim entender como está a produção de biodiesel em escala regional, que é apresentado abaixo na Figura 5 (ANP, 2017).

**Figura 5** – Capacidade produtiva nominal e real produção de biodiesel, subdividida por região em 2016



Fonte: ANP, 2017.

### 3. FONTES DE MÁTERIAS-PRIMAS

Devido à grande demanda por energia, os recursos naturais mais tradicionais para a produção de combustíveis fósseis estão à beira da extinção, sendo assim e partindo desta problemática foi direcionado um grande esforço para a produção de biocombustíveis no cenário científico internacional, em especial o biodiesel. Juntamente com a vontade para desenvolver

tecnologias para o processo produtivo do biodiesel, foi de grande interesse descobrir diversas fontes de matéria-prima para a sua produção (BASKAR; AISWARYA, 2016).

A produção do biodiesel começa com a escolha da matéria-prima, que podem ser divididas em 4 grupos principais: óleos vegetais (comestíveis e não comestíveis), gorduras animais, óleos residuais e algas (GHAZALI, 2015).

Hoje existem mais de 350 plantas oleaginosas com potencial para produção de óleo vegetal, que dependem das condições climáticas e do solo, e que estão sendo usadas ou podem ser empregadas para a produção de biodiesel, como por exemplo: óleo de soja e canola no Canadá, óleo de girassol na Europa, óleo de soja nos Estados Unidos, óleo de palma na Malásia e Indonésia, óleo de coco nas Filipinas e óleo de soja no Brasil. As vantagens para a utilização de óleo vegetal para a produção de biocombustível são várias, entre elas: prontamente disponíveis, são renováveis, apresentam poucos compostos sulfurados e são biodegradáveis; porém eles também apresentam algumas desvantagens, como por exemplo: alta viscosidade, baixa volatilidade e reatividade das cadeias de hidrocarbonetos aromáticos presentes (GHAZALI, 2015; DEMIRBAS, 2009).

Gorduras animais e óleos vegetais são dois tipos de óleos matérias biológicas, sendo em maior parte constituídos por trigliceróis (TAGs) e uma parte menor de digliceróis (DAGs) e monogliceróis (MAGs). Comparadas com os óleos vegetais, as gorduras animais como: o sebo bovino, sebo de ovelha, banha de porco e gordura de frango são frequentemente oferecidas pelo mercado, a um ótimo preço para sua conversão em biodiesel, proporcionando uma vantagem econômica. No entanto existem uma quantidade limitada de gordura animal disponível, sendo assim dificilmente será suficiente para suprir a demanda energética mundial, além disso, a produção de biodiesel provinda de gordura animal é um processo complicado, já que ela tende a ser predominantemente sólida a temperatura ambiente, devida sua alta taxa de ácidos graxos saturados (GHAZALI, 2015).

As microalgas surgem como um grupo de matéria-prima recente, que vem chamando a atenção, pois o biodiesel produzido a partir de algas têm um rendimento maior que o produzido por óleos vegetais, o conteúdo de óleo nas microalgas pode exceder 80% em massa seca de biomassa e não se faz necessário utilizar grandes áreas de terras para a sua produção, como é feito com os óleos vegetais ou gordura animal. O grande obstáculo para a produção de biocombustível utilizando óleo de microalgas é o grande custo para obter um bom rendimento de extração de seus óleos produzidos em fotobiorreatores (CHISTI, 2008)

Óleos e graxas recicladas providas de restaurantes, casas domésticas e plantas industriais de alimentos, compõem outro grupo de matérias-primas. Utilizar óleos reciclados



elimina o problema para o descarte dos mesmos de maneira indevida que pode prejudicar o meio ambiente (GHAZALI, 2015).

O maior desafio para esse tipo de matéria-prima é a logística de coleta e infraestrutura para armazenamento e, além disso, as fontes de coleta normalmente são dispersas e não apresentam nenhum controle de qualidade. Óleos reciclados apresentam uma acidez muito elevada além de muitas impurezas, o que traz a necessidade de realizar um pré-tratamento para serem utilizados para a produção de biodiesel aumentando seu custo de produção. Porém, mesmo com todos esses problemas e desafios essa fonte de matéria-prima apresenta um grande potencial sustentável (GHAZALI, 2015).

### **3.1 Óleos residuais**

A partir da década de 90 foram realizados testes em plantas industriais para produção de biodiesel, utilizando resíduos de fritura reciclados, a partir desse momento teve-se um maior incentivo para o desenvolvimento de projetos de coleta seletiva de óleos de fritura, agregando valores sociais e ambientais, visando principalmente, a redução de impactos sobre o meio ambiente. Contudo, a implantação de projetos de coleta requer levantamento estatístico, posteriormente, uma estrutura organizada de forma a atingir bares, restaurantes, lanchonetes e residências, conquistando assim uma sociedade que gera este tipo de resíduo, investindo no desenvolvimento tecnológico sustentável, como a produção de sabão e detergentes (RABELO, 2008).

Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processos domésticos, comerciais e industriais. Algumas fontes de óleos e gorduras residuais são: lanchonetes e cozinhas domésticas, industriais, comerciais, indústrias que processam alimentos empregando fritura, esgotos municipais onde a parte sobrenadante é rica em matéria graxa e águas residuais de processos de algumas indústrias alimentícias (PARENTE, 2003).

O alto consumo de alimentos e produtos não duráveis pela população brasileira torna o Brasil um grande produtor de lixo. Com o objetivo de trazer uma gestão mais sustentável no descarte pós-consumo, o Governo Federal implantou em julho de 2010 a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), cuja lei obriga a ação de logística reversa por meio do retorno de materiais industriais após o consumo (INOVA ÓLEO, 2016).

A crescente preocupação em relação ao meio ambiente e o aumento do uso do óleo de cozinha, frequentemente utilizado em frituras, também produz dano ao meio ambiente se

descartado de forma incorreta, pois provoca o entupimento das tubulações nas redes de esgoto, aumentando em até 45% os seus custos de tratamento (BIODIESEL, 2008).

Todos os dias esse resíduo é descartado de forma errônea em pias e vasos sanitários, devido o desconhecimento da população e acaba indo para o sistema de tratamento de esgoto. O descarte inadequado pode causar, além do entupimento dos encanamentos e filtros das Estações de Tratamento de Esgoto (ETE), o encarecimento do tratamento da água e poluição e desoxigenação da água (COSTA NETO et al., 2000).

O consumo de alimentos fritos e pré-fritos tende sempre a aumentar, como exemplo os Estados Unidos, que tiveram uma produção de óleo residual em torno de 7,6 milhões de litros no ano de 2008. Influenciado por razões sociais, econômicas e técnicas, pois cada vez mais as pessoas dispõem de menos tempo para cozinhar seus alimentos, e assim oferecendo uma alternativa rápida, cômoda para o seu preparo e mantendo características organolépticas agradáveis, aumentado de maneira gradual a quantidade de resíduos gerados (DOBARGANES; CAMINO, 1991; PHAN, 2008).

O biodiesel é superior ao diesel provindo do petróleo pelo fato de ser renovável, biodegradável, não tóxico, com baixa emissão de compostos sulfurados, altamente lubrificante, apresenta melhores propriedades de ignição e pode ser produzido com uma variedade enorme de matérias-primas, como os óleos residuais, como mostra a Tabela 2, que apresenta uma comparação entre as propriedades físico-químicas do biodiesel produzido com óleo residual e diesel comercial. Nela podemos observar que o biodiesel apresenta uma quantidade menor de resíduos de carbono e compostos sulfurados, melhorando e reforçando sua função em diminuir a emissão de compostos poluentes (YAAKOB, 2012)

Outro aspecto interessante que foi analisado por pesquisadores, da Universidade Federal Fluminense em associação com a Petrobras, em um experimento onde foi avaliado a potência gerada em um motor MWM D229 em bancada dinamométrica, por diferentes tipos de *blends* de biodiesel adicionados ao diesel comercial. Tendo apresentado os seguintes resultados: Diesel (40,7 kW; 271 g/kW. h); B5 (40,3 kW; 271 g/kW. h); B10 (39,8 kW; 277 g/kW. h); B20 (40,0 kW; 277 g/kW. h) e B100 (39,8 kW; 291 g/kW. h). Ou seja, em questões de eficiência em potência de motor, pode-se observar um desempenho muito semelhante entre o diesel e o biodiesel em vários *blends* diferentes (CARVALHO, 2012).

Onde a conversão segue  $1 \text{ kW} = 1,3404 \text{ CV}$ ; kW = quilowatt, CV = cavalo vapor.

**Tabela 2** – Comparação entre as propriedades do biodiesel produzido com óleo residual e diesel comercial.

Propriedades do Combustível	Unidades	Biodiesel de óleo Residual	Diesel comercial
Viscosidade cinemática (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	5,3	1,9-4,1
Densidade	kg/L	0,897	0,750-0,840
Ponto de inflamação	K	469	340-358
Ponto de Fluidez	K	262	254-260
Conteúdo de cinzas	%	0,004	0,008-0,010
Conteúdo Sulfurado	%	0,06	0,35-0,55
Resíduos de carbono	%	0,33	0,35-0,40
Conteúdo de água	%	0,04	0,02-0,05
Ácidos graxos livres	mgKOH/g	0,10	-

Fonte: YAAKOB et al, (2012).

Um das grandes barreiras para utilizar o óleo residual nos processos convencionais de produção de biodiesel, principalmente os provindos de restaurantes e cozinhas industriais é a presença de diversos compostos indesejáveis, como ácidos graxos livres, água e outras impurezas sólidas. A presença de água no óleo usualmente ocasiona a hidrólise e a presença de ácidos graxos livres leva à saponificação e essas duas reações diminuem o rendimento do biodiesel, gerando também produtos indesejáveis como os sais de ácidos graxos (sabão). Para reduzir as quantidades de ácidos graxos livres presentes no óleo, são propostas várias técnicas como: esterificação ácida com metanol e ácido sulfúrico, neutralização com alcaloides seguido da separação do sabão por decantação e extração com líquidos polares durante a esterificação ácida e destilação dos ácidos graxos livres. Para eliminação da água contaminada no óleo residual, normalmente o mesmo é aquecido acima dos 100 °C ou realizando uma destilação a vácuo a 0,05 bar de pressão, esta é mais utilizada em escala industrial. Estes são os contaminantes principais a serem tratados, mas existem também sólidos em suspensão, fosfolipídios, e outras impurezas que podem ser retiradas por lavagem com água quente ou removidas por centrifugação (YAAKOB, 2012).

Porém, mesmo com todo esse tratamento que o óleo residual precisa passar, hoje em dia, cada vez mais estão sendo desenvolvidas novos tipos de enzimas que conseguem trabalhar em meio à todas essas impurezas e trazendo um alto rendimento para o processo de conversão. Juntamente com esse fato, os preços dos óleos residuais são até três vezes menores que os óleos vegetais virgens, consequentemente o preço total de todo o processo para produção de biodiesel pode reduzir de forma significativa. Inclusive, é possível chegar a padrões de qualidade próximos ao do biodiesel, sintetizado com óleo vegetal virgem, trabalhando em condições otimizadas de operação e utilizando os óleos pré-tratados (PHAN, 2008).

### **3.2 Óleos vegetais**

Devido às suas boas características, o fato de ser de origem renovável e ter um menor potencial poluidor em relação ao diesel de petróleo, os óleos vegetais passaram inicialmente a serem cogitados como uma fonte alternativa de energia para utilização em motores ciclo diesel (SANTOS, 2016).

Uma das grandes barreiras para ampla utilização do biodiesel no mundo, ainda é o custo da matéria-prima. Em um país como o Brasil, o investimento em plantio de oleaginosas com o propósito para produção do biocombustível é muito interessante devido as condições favoráveis de: clima, solo e área territorial. Entre as culturas mais citadas, e das quais já há experiências sendo realizadas estão a soja, a mamona, o dendê e o girassol. Mas também, existem ainda o amendoim, a canola, o coco, o babaçu e o algodão, hoje cultivados com outras finalidades que também poderão ser aproveitados, pelo menos em parte, na produção de biodiesel (SLUSZZ, 2015).

Dentre todas as oleaginosas, algumas merecem destaque devido disponibilidade, teores de óleo e rendimento na produção de biodiesel, sendo elas o dendê, babaçu e coco. Alguns fatores, como área demandada para produzir 1.000 ton de óleo, devem ser levados em consideração também para o investimento e seleção de qual cultura será escolhida para obtenção de óleo vegetal. A tabela 3 nos fornecem alguns dados comparativos entre diferentes culturas e seus rendimentos para produção de óleo vegetal (SLUSZZ, 2015).

Também não podemos nos esquecer da oleaginosa mais utilizada no brasil para produção de óleo vegetal, a soja, considerada uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo. Embora atualmente ela tenha origem em clima temperado, após um amplo melhoramento genético, a soja pode e é produzida em condições de climas subtropical e tropical. Trata-se de um grão muito versátil que dá origem a produtos e subprodutos muito usados pela agroindústria, indústria química e de alimentos (EMBRAPA SOJA, 2006).

**Tabela 3** – Características de culturas oleaginosas em diferentes aspectos.

<b>Espécie</b>	<b>Teor de Óleo (%)</b>	<b>Demanda de área média cultivada (ha) para produzir 1.000 t de óleo</b>	<b>Meses de Colheita/ano</b>	<b>Rendimento (t óleo/ha)</b>
Dendê/Palma	22,0	200	12	3,0 a 6,0
Coco	55,0 a 60,0	550	12	1,3 a 1,9
Babaçu	66,0	8.900	12	0,1 a 0,3
Girassol	38,0 a 48,0	1.090	3	0,5 a 1,9
Colza/Canola	40,0 a 48,0	1.430	3	0,5 a 0,9
Mamona	45,0 a 50,0	1.400	3	0,5 a 0,9
Amendoim	40,0 a 43,0	1.420	3	0,6 a 0,8
Soja	18,0	2.850	3	0,2 a 0,4
Algodão	15,0	6.250	3	0,1 a 0,2

Fonte: SLUSZZ (2015).

A produção de soja no mundo, em 2004 foi de aproximadamente 200 milhões de ton, com uma área plantada de 92,6 milhões de hectares. Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja, colhendo cerca de 50 milhões de ton/ano, sendo o Centro-Oeste a principal região produtora, com cerca de 50% do volume nacional (IBGE, 2006).

Entretanto, não se pode ter em mente apenas o aspecto agrônômico das culturas para produção de biodiesel. Deve-se levar em conta também os aspectos industriais, econômicos, ambientais e sociais, sendo importante o aproveitamento das potencialidades e características específicas de cada região brasileira para produção desse combustível alternativo. Além disso, é fundamental, no caso do PROBIODIESEL, verificar quais as culturas que devem ter seu uso priorizado na agricultura familiar, considerando que, em média, emprega-se um trabalhador familiar para 10 hectares cultivados (SLUSZZ, 2015).

### **3.3 Gordura animal**

O aumento do incentivo, por meio de medidas políticas para produção do biodiesel no Brasil, aliado com a crescente demanda por matérias-primas de baixo custo e pelo biocombustível em si, trouxe uma melhora para a perspectiva de produção industrial do mesmo. Sendo assim, matérias-primas de baixa qualidade e custo como a gordura animal tem ganhado espaço devido à redução no custo total de produção. As vantagens da utilização de resíduos de abates de animais para produção de biodiesel são: a disponibilidade imediata, o baixo custo e a grande diversidade de matéria-prima (ABREU, 2005; OLIVEIRA, 2008)

Além disso, o uso de gorduras animais colabora para a redução de impactos ambientais, evitando o destino impróprio dos resíduos que não são processados e descartados corretamente.

Em média, a cada ano, são produzidos no Brasil 2,5 milhões de ton de gordura provenientes do abate industrial de aves, bovinos e suínos, que podem ser aproveitados como matéria-prima (EMPRAPA, 2018).

A produção de biodiesel de origem animal, resíduo industrial de baixo valor agregado, é um processo de certa forma complexo, devido às características da matéria-prima, em especial o índice de acidez para processos de produção por rota química, pela grande quantidade de ácidos graxos livres, a tabela 4 nos apresenta a composição típica de alguns óleos e gorduras animais. Quando o teor de acidez se torna elevado, o processo de formação do biodiesel muitas vezes precisa ser realizado em duas fases: (i) esterificação inicial dos ácidos graxos livres usando catalisadores ácidos e (ii) transesterificação adicional dos triacilgliceróis usando um catalisador alcalino; Isso para o processo por rota química, já para rota enzimática existem enzimas que conseguem trabalhar muito bem em meios ácidos, dispensando esse pré-tratamento (KRAUSE, 2008).

**Tabela 4** – Composição típica de alguns óleos e gorduras.

	Composição em ácidos graxos (% m/m) (*)									
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C22:0	C24:0
Amendoim	-	-	7 – 12	1,5 - 5	64 – 86	4 – 15	0,5 -1	< 1,5	2 - 4	1 - 2
Coco	41 – 46	18 – 21	9 – 12	2 - 4	5 – 9	0,5 – 3	tr	tr	tr	-
Colza	tr(**)	tr	2 – 4	1 - 2	52 – 66	17 – 25	8 - 11	0,5 - 1	0,5 -2,0	0,5
Girassol	tr	tr	5,5 – 8	2,5-6,5	14 – 34	55 – 73	< 0,4	< 0,5	0,5-1,0	< 0,5
Milho	tr	tr	9 – 12	1 - 3	25 – 35	40 – 60	< 1	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Palma	tr	1 – 2	41 - 46	4 - 6,5	37 – 42	8 – 12	< 0,5	< 0,5	-	-
Semente de algodão	tr	0,5 - 2,0	21 - 27	2 - 3	14 – 21	45 – 58	< 0,2	< 0,5	tr	tr
Soja	-	< 0,5	8 – 12	3 - 5	18 – 25	49 – 57	6 - 11	< 0,5	tr	-
Banha suína	< 0,5	< 1,5	24 - 30	12 - 18	36 – 52	10 – 12	< 1	< 0,5	-	-
Sebo bovino	-	2 – 4	23 - 29	20 - 35	26 – 45	2 – 6	< 1	< 0,5		-
Gordura de frango	-	0,7	23,6	6,1	37	21,9	1,4	tr	-	-

(\*) Designação dos ácidos graxos: láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), ácido oleico (18:1), ácido linoleico (18:2), ácido linolênico (18:3), araquídico (C20:0), behênico (C22:0) e lignocérico (C24:0) (\*\*) tr = traços

Fonte: KRAUSE (2008).

Os *Fatty Acid Methyl Ester* (FAMES, termo usado para designar os ésteres metílicos de ácidos graxos) de origem animal, apresentam algumas qualidades consideradas prejudiciais para o biodiesel: devido à alta quantidade de ácidos graxos saturados, ponto de névoa e o ponto de entupimento do filtro a frio neste biocombustível ser mais alto, em comparação com os FAMES de origem vegetal, assim tornando impossível o seu uso puro em climas frios. Porém,

a gordura animal apresenta também propriedades positivas como: ela ser caracterizada pelo seu alto valor calorífico, aumento da estabilidade a oxidação pela maior resistência a mesma e maior número de cetano (que mede a qualidade de ignição de um combustível para máquinas diesel e tem influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga) (KRAUSE, 2008).

Alguns dados e fatos relevantes sobre as 3 principais fontes de gordura animal:

#### **Gordura suína:**

- Um suíno produz, em média, 8 kg de banha, e cada kg pode ser convertido em até 750 mL de biodiesel;
- Para obtenção do biodiesel, a partir da gordura suína, indica-se a reação da matéria-prima com álcool, catalisada por um agente ácido ou enzimático. A catalise básica, que é a mais utilizada na maioria dos processos de obtenção do biodiesel, não é indicada, pois a graxa suína tem preferência em reagir com a base e não com o álcool, inviabilizando o processo;
- Como a graxa suína apresenta alta viscosidade, pode acabar ocasionando a solidificação do biodiesel.

#### **Sebo bovino:**

- O sebo bovino apresenta-se como uma opção de matéria-prima para a produção de biodiesel, por ser constituído por triglicerídeos que têm em sua composição ácido palmítico, esteárico e oleico, representando aproximadamente 30%, 25% e 45%, respectivamente, dos componentes do sebo, sendo essenciais para a produção do biodiesel;
- Cerca de 1,560 milhões de ton de sebo bovino são produzidas no país a cada ano e cada kg de sebo pode gerar até 800 mL de biodiesel;
- Na produção do biodiesel, o sebo bovino deve estar líquido. Recomenda-se o transporte em sistema aquecido, pois a 45 °C o sebo se apresenta em fase sólida;
- Para tornar o processo mais acessível, faz-se a mistura do sebo com óleo de soja, diminuindo o ponto de congelamento do sebo, que passa de 12 °C para 6 °C com a mistura ao óleo vegetal. Assim, os gastos com aquecimento podem ser minimizados;

- A produção do biodiesel de sebo já foi aprovada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) e as especificações para venda do combustível devem ser seguidas por meio da portaria ANP nº 42.

### **Óleo de aves**

- Atualmente, são produzidas no Brasil em média 218 mil ton de óleo proveniente de gorduras de aves por ano;
- O óleo produzido é de boa qualidade e geralmente está adequado as especificações da Portaria ANP nº 42, que deve ser seguida em caso da venda do produto obtido, assegurando um combustível dentro das normas e padrões de qualidade;
- Essa produção pode suprir entre 12% a 20% da matéria-prima necessária para geração da mistura de diesel com 2% de biodiesel (o B2), obrigatórios a partir de 2008.

## **3.4 Algas**

Pesquisas recentes indicam que a produção de biodiesel a partir de microalgas poderá mudar radicalmente o mercado de combustíveis. Com potencial de produção de óleo muito superior por área equivalente de cultivo do que as culturas tradicionais produzidas em terra e utilizadas na produção do biodiesel, as microalgas despertaram o interesse mundial. (DEFANTI, 2010).

Alguns pesquisadores, muito otimistas, afirmam que com um hectare de algas pode-se produzir o equivalente à 237 mil litros de biocombustível; outros, mais realistas, informam que em uma superfície equivalente a um hectare semeado com alga pode-se produzir o equivalente à 100.000 litros de óleo. Sendo possível cultivá-las em água salgada ou doce em ambiente que disponha de calor e luz abundantes, é inegável que o Brasil possui condições ideais para a produção de microalgas, em especial na região norte e nordeste (DEFANTI, 2010).

As microalgas podem ser produzidas em tanques abertos com profundidade de aproximadamente 10 cm e alimentadas, por exemplo, com dejetos e águas residuais de esgotos. Além disso, sua produção não requer uso de adubos químicos; sua massa pode ser duplicada várias vezes por dia; a colheita pode ser diária; o cultivo pode ser realizado em zonas áridas e ensolaradas, inclusive em regiões desérticas; trata-se de uma matéria-prima não alimentícia e



sustentável; e seu cultivo em tanques com água do mar minimiza o uso de terra fértil e água doce potável (DEFANTI, L. S, 2010).

Produtores de biodiesel afirmam que poderão produzir mais de 100 mil galões de óleo de alga por acre anualmente, dependendo do tipo de alga cultivada, do modo como as algas são plantadas e do método de extração de óleo. A produção de algas apresenta potencial para um melhor desempenho em relação ao potencial do biodiesel de outros produtos como palmeira ou milho. Por exemplo, uma usina de algas de 100 acres teria potencial para produzir 10 milhões de galões de biodiesel em apenas um ano. Especialistas estimam que, a cada ano, seriam necessários 140 bilhões de galões de biodiesel de algas para substituir derivados de petróleo. Para alcançar esse objetivo, as empresas produtoras de biodiesel de algas precisariam apenas de 95 milhões de acres de terras para construir usinas de biodiesel. Já que as algas podem ser plantadas no interior de qualquer lugar, elas são promissoras na corrida para a produção de um novo combustível (VEÍCULOS, 2010).

O método mais natural de cultivo de algas para produção de biodiesel é por meio da lagoa aberta. Usando lagoas abertas, pode-se cultivar algas em áreas quentes e ensolaradas do mundo todo para obter produção máxima. Apesar desta ser uma das técnicas menos invasivas, ela também tem seus contras. A imprevisibilidade do tempo, pode retardar o crescimento, assim como contaminação por uma grande variedade de bactérias ou outros organismos externos. A água onde as algas crescem também deve ser mantida em uma certa faixa de temperatura, o que pode ser algo difícil (DEFANTI, 2010).

Extrair óleo das algas é como tirar o suco da laranja: com uma reação química adicional. As algas são plantadas em sistemas de lagoas abertas ou fechadas. Uma vez que as algas são colhidas os lipídios ou óleos são extraídos das paredes das células das algas (VEÍCULOS, 2010).

Existem diferentes maneiras de se extrair óleo das algas. A prensagem de óleo é o método mais simples e mais popular, é um conceito similar ao da prensagem do azeite, onde até 75% do óleo das algas pode ser extraído por meio da prensagem. O método com solvente hexano (combinado com a prensagem) extrai até 95% do óleo das algas, primeiro, a prensa extrai o óleo e depois, a sobra das algas é misturada com hexano, filtrada e limpa para não deixar nenhum químico no óleo (DEFANTI, 2010).

Um material vegetal abundante é cultivado, prensado, quimicamente alterado e misturado para fazer um biodiesel mais limpo e eficiente. Pode parecer ideal, mas há alguns poréns que os críticos do biodiesel de algas gostam de levantar. Um deles é que o cultivo em lagoas abertas é extremamente arriscado, pois a água deve estar em uma temperatura exata. O

dióxido de carbono tem que ser bombeado nas lagoas e há um alto risco de contaminação. No entanto, muitos laboratórios de biodiesel de algas estão resolvendo esse problema com o uso de sistemas de biorreatores fechados. Outra grande questão é a falta de testes reais feitos com biodiesel de algas em carros afim de verificar a viabilidade e eficiência do biocombustível produzido através dessa matéria-prima (NEWMAN, 2010).

## **4. TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO**

### **4.1 Rota convencional**

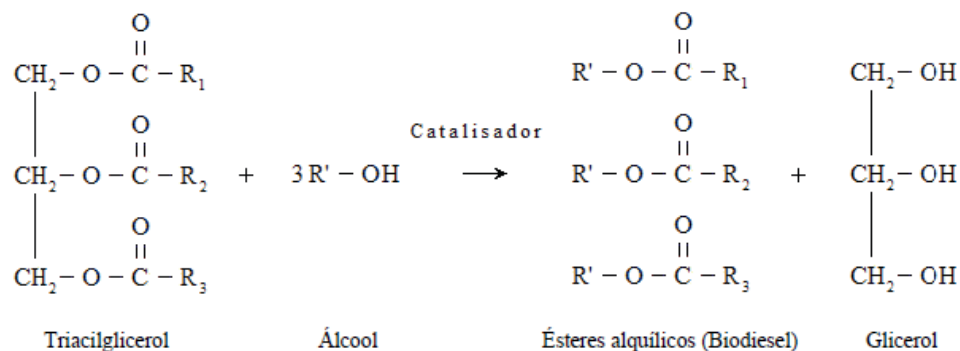
Existe um certo domínio de mercado, sobre uma das rotas mais utilizadas para a produção de biodiesel, sendo ela a transesterificação (DIB, 2010).

Um reator realiza a reação química do óleo vegetal ou gordura animal com o etanol (rota etílica) ou com o metanol (rota metílica) na presença de um catalisador básico (hidróxido de sódio, potássio e entre outros) ou ácido (ácido sulfúrico, fosfórico e entre outros). O mais comumente utilizado é o NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pelo seus baixos custos e disponibilidade. Para remoção da glicerina, que aparece como subproduto da produção de biodiesel, representado na Figura 6, são necessários volumes em excesso de etanol ou metanol. A glicerina, que é um subproduto da reação, pode ser utilizada como matéria-prima na produção de tintas, adesivos, produtos farmacêuticos, têxteis, etc., aumentando a competitividade do produto (DIB, 2010).

A Figura 6 representa a reação de transesterificação, onde os triacilgliceróis reagem com álcool. Em geral, o teor de triacilglicerol varia devido a presença de constituintes não desejáveis na matéria-prima, como por exemplo, os ácidos graxos livres. Além disso, a qualidade do produto obtido na transesterificação depende do processo adequado de tratamento para cada tipo de óleo ou gordura a serem utilizados. Os radicais da reação que estão representados por R1, R2 e R3, que podem ser diferentes entre si, são cadeias de ácidos graxos que estão ligados ao glicerol (KNOTHE et al., 2006).

A reação global representada na Figura 5 não ocorre diretamente, ela é dividida em três reações intermediárias e reversíveis, sendo que em cada uma delas é produzido um dos três ésteres resultantes, representados na reação global. Como em cada uma das três etapas é consumida uma molécula de álcool, se faz necessário o uso de, no mínimo, uma razão molar óleo:álcool de 1:3, porém como as reações são reversíveis, é necessário adicionar uma quantidade maior de álcool para que ocorra o deslocamento no equilíbrio da reação. Essas três reações reversíveis, que constituem o processo de transesterificação ou alcoólise são representados na Figura 7 (ENWEREMADU; MBARAWA, 2009).

**Figura 6** – Reação de transesterificação

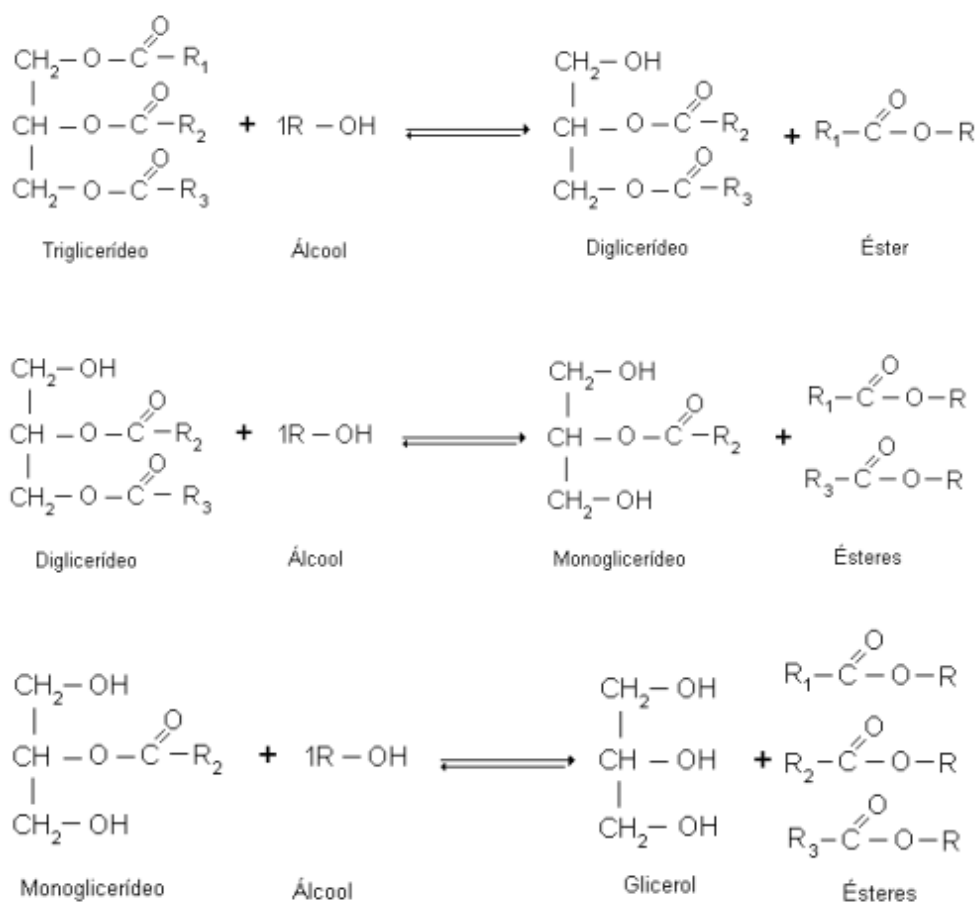


Fonte: DIB (2010).

O processo de transesterificação deve ser ainda acompanhado de catalisadores (alcalinos ou ácidos). A presença dos catalisadores melhora a solubilidade do álcool na matéria-prima e sua aplicação depende da matéria-prima a ser utilizada. Por exemplo, os óleos vegetais são as matérias-primas de menores teores de ácidos graxos livres e, neste caso, tanto a transesterificação por meio de catálise básica ou ácida podem ser utilizadas, iremos detalhar um pouco mais essas catalises no tópico abaixo. Porém, os hidróxidos são os catalisadores mais recomendados para conversão de matérias-primas, com baixo índice de acidez, por contribuírem com menores períodos de conversão da matéria-prima em ésteres. Já as gorduras animais e óleos residuais contêm um teor considerável de índice de acidez ou alto teor de ácidos graxos livres (AGL) na composição da matéria-prima, que poderiam reagir com os catalisadores alcalinos, formando sabões, algo que por exemplo acaba não acontecendo na catalise enzimática (DIB, 2010).

A saponificação apresenta-se como um problema no processo de obtenção do biodiesel. O excesso de ácidos graxos livres reage com boa parte do catalisador empregado no processo, o que implica em aumento do consumo dos hidróxidos e, conseqüentemente, na formação de sabões que, por sua vez, implica em uma maior emulsificação entre os ésteres e o glicerol, dificultando a separação de ambos por meio da decantação. Em alguns casos, é necessário um pré-tratamento da matéria-prima para reduzir o teor destes ácidos graxos e a partir daí, prosseguir a produção através da transesterificação alcalina (SANTIN, 2013).

**Figura 7** – Reações intermediárias da transesterificação para a produção de biodiesel



Fonte: TRENTIN (2010).

#### 4.1.1 Catalise básica

A catálise básica predomina nas plantas comerciais de biodiesel ao redor do mundo e tem como vantagem apresentar um tempo curto de reação e apresentar altos rendimentos. O tempo de reação gira em torno de 2 a 4 h e apresenta rendimentos superiores a 98%. Alguns catalisadores utilizados são NaOH, NaOCH<sub>3</sub>, KOCH<sub>3</sub>, KOH, NaMeO e K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Dentre eles, o metóxido de sódio (CH<sub>3</sub>NaO), conhecido também como metilato de sódio, é largamente empregado devido a não possuir o grupo hidroxila, pois o mesmo uma vez que presente na reação, leva a formação de água e este catalisa a hidrólise dos ésteres de ácidos graxos (ATABANI et al., 2014).

Mesmo sendo a rota catalítica mais utilizada globalmente, ela também apresenta algumas desvantagens e limitações. A matéria-prima deve possuir um teor de ácidos graxos livres (AGL) entre 0,5 e 3%, ou então, no caso de matérias-primas com maior teor de AGL, um rigoroso pré-tratamento deve ser empregado. Muitas vezes os insumos com estas especificações

são óleos vegetais refinados e possuem alto valor de mercado, tornando assim o processo economicamente inviável. Também pode ser citado que este tipo de catálise demanda altas quantidades de energia, a recuperação do glicerol é mais complexa e o catalisador tem de ser removido do produto final (ATABANI et. al, 2014).

A produção do biodiesel via catálise alcalina utiliza excesso de 100% de metanol em base molar, enquanto uma produção por via enzimática somente 50% de excesso é requerido. Além disso, na via básica é necessário que o metanol esteja “seco”, ou seja, com baixas quantidades de água para que seja utilizado. Por outro lado, o processo enzimático tolera que certas quantidades de água estejam presentes, fazendo com o que reciclo de metanol seja possível e melhorando a viabilidade econômica do processo (ATABANI et al., 2014).

#### **4.1.2 Catalise ácida**

A catálise ácida, por sua vez, apresenta bons rendimentos de ésteres, no entanto o tempo de reação é demasiado longo, podendo variar entre 3 a 48 h. O ácido sulfúrico, devido ao seu baixo preço, é o catalisador mais utilizado nesta via produtiva. Ácidos clorídricos e fosfóricos são outros exemplos de catalisadores empregados. As vantagens do emprego de ácidos é que eles toleram maiores quantidade de AGL e água na matéria-prima, enquanto algumas desvantagens são a alta demanda energética e o grande consumo de água para remoção de sais formados ao longo da reação de transesterificação (ATABANI et al., 2014).

Uma boa forma de utilizar a catálise ácida na produção do biodiesel é sua utilização em associação com a catálise básica. Como citado anteriormente, a via básica tem um limite de 3% de teor de AGL e isso pode restringir muito o processo devido às oscilações de mercado e disponibilidade de matéria-prima. Para os lipídios com teor superior de AGL, o catalisador ácido é utilizado primeiramente a fim de conduzir a esterificação dos AGL a ésteres, e sequencialmente a transesterificação ocorre via alcalina (ATABANI et al., 2014).

#### **4.1.3 Metanol e etanol**

Outro detalhe que não pode-se esquecer é a viabilidade do processo em função de vantagens e desvantagens de qual álcool utilizar: etanol (rota etílica) ou metanol (rota metílica). Essas diferenças, entre os dois álcoois, dentro do processo tecnológico para a produção de biodiesel podem ser melhor detalhadas por meio do Tabela 5, que mostra algumas vantagens e desvantagens entre os mesmos (COSTA; OLIVEIRA, 2006).

**Tabela 5** – Vantagens e desvantagens do processo de transesterificação com metanol e com etanol

<b>Metanol</b>	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"><li>• O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro devido sua reatividade;</li><li>• O preço do metanol é muito mais competitivo com relação ao etanol;</li><li>• Para a mesma taxa de conversão (e mesmas condições operacionais), o tempo de reação utilizando o metanol é menos da metade, quando empregado o etanol;</li><li>• Considerando a mesma produção de biodiesel, o consumo de vapor na rota metílica é cerca de 20% do consumo na rota etílica, e o consumo de eletricidade é menos da metade.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Apesar de poder ser produzido por meio de biomassa, é tradicionalmente um produto fóssil;</li><li>• É um produto que deve ser manipulado com cuidados extras, devido sua toxicidade e ser mais inflamável;</li><li>• Transporte e liberação mais controlados pela Polícia Federal, por ser um solvente utilizado para obtenção de drogas;</li><li>• O Brasil não apresenta uma produção grande o suficiente para suprir toda a demanda necessária em um programa de âmbito nacional de produção de biodiesel.</li></ul>
<b>Etanol</b>	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"><li>• Produção alcooleira no Brasil já consolidada, com programas nacionais de incentivo já consolidados;</li><li>• Produz um biodiesel com maior lubricidade, se comparado ao biodiesel metílico;</li><li>• Se for obtido através de biomassas (como em quase toda sua totalidade no país) é considerado um combustível 100% renovável</li><li>• Gera ocupação e renda rural;</li><li>• Não é tão inflamável e tóxico, como o metanol.</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Os ésteres etílicos possuem maior afinidade com a glicerina, dificultando sua separação;</li><li>• Possui azeotropia, quando misturado com água, sendo assim sua purificação requer maiores gastos energéticos e investimento em equipamentos</li><li>• É menos reativo em relação ao metanol, aumentando o consumo do mesmo e taxa de conversão.</li></ul>

Fonte: Costa e Oliveira (2006).

Sob o ponto de vista técnico e econômico, a reação via metanol é muito mais vantajosa que a reação via etanol. O metanol se destaca uma vez que sua utilização é predominante em todo o mundo e a principal razão para isso é o preço, em média 50% mais barato que o etanol. Outro ponto positivo é que o metanol apresenta maior reatividade em comparação com outros álcoois, tanto em rendimento quanto em velocidade da reação (COSTA; OLIVEIRA, 2006).

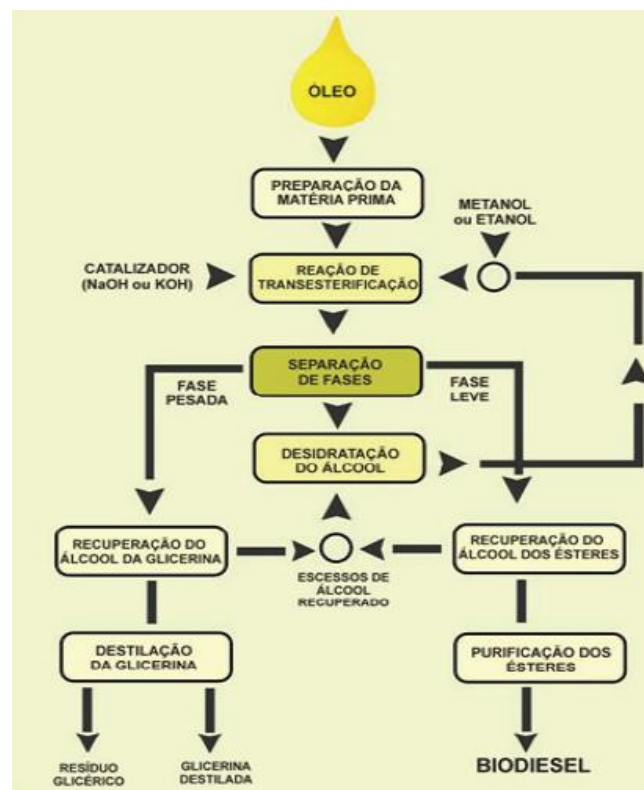
Atualmente no Brasil, uma vantagem da rota etílica que pode ser considerada, é a oferta desse álcool, que de certa forma está disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos de distribuição, para o abastecimento de etanol versus abastecimento de metanol, em certas situações, poderiam influenciar numa decisão. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, sendo que este álcool é obtido de derivados do petróleo,

no entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir de biomassa. Em todo o mundo o biodiesel tem sido obtido majoritariamente via metanol (COSTA; OLIVEIRA, 2006).

#### 4.1.4 Processo produtivo via rota química

O processo de produção de biodiesel envolve diversas operações unitárias, equipamentos e etapas, sendo representada no fluxograma abaixo (Figura 8), para catalise básica. A seguir estão detalhadas as etapas desse fluxograma, para procurar entender melhor como todo o processo funciona de forma mais minuciosa.

**Figura 8** – Fluxograma para produção de biodiesel via rota química.



Fonte: DIB, 2010

Todo o processo produtivo descrito abaixo, foi sintetizado por meio do artigo, Produção de Biodiesel – Dossiê Técnico (COSTA; OLIVEIRA, 2006).

### Preparação da matéria-prima

Os procedimentos relativos a preparação da matéria-prima para a sua conversão em biodiesel, visam criar as melhores condições para a otimização da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão.

Em princípio, se faz necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez, o que é possível submetendo a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria-prima. Uma série de diferentes tipos de matérias-primas foram apresentadas e melhor exploradas na seção 2.2 desse trabalho.

### Reação de transesterificação

A reação de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos, que constituem o biodiesel. A reação pode ser representada pela Figura 6, já apresentada anteriormente.

Essa reação química pode ocorrer, tanto na presença de metanol (álcool metílico) como agente de transesterificação, obtendo-se, como produtos os ésteres metílicos que constituem o biodiesel e o glicerol (glicerina), quanto também na presença de etanol (álcool etílico), como agente de transesterificação, resultando como produto o biodiesel, representado por ésteres etílicos e a glicerina.

Ressalta-se que, sob o ponto de vista objetivo, as reações químicas são equivalentes, uma vez que os ésteres metílicos e os ésteres etílicos têm propriedades equivalentes como combustível, sendo ambos, considerados biodiesel.

As duas reações acontecem com a presença de um catalisador, na qual pode ser empregado, o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH), catalizadores alcalinos mais utilizados usados em pequenas proporções, também existem outros tipos de catalisadores que podem ser utilizados além dos citados anteriormente. A diferença entre eles, com respeito aos resultados na reação, é muito pequena. No Brasil, o hidróxido de sódio é muito mais barato que o hidróxido de potássio. Pesando as vantagens e desvantagens é muito difícil decidir, genericamente, o catalisador mais recomendado e, dessa forma, por prudência, essa questão deverá ser remetida para o caso a caso.



### Separação de fases

Após a reação de transesterificação que converte a matéria graxa em ésteres (biodiesel), a massa reacional final é constituída de duas fases, separáveis por decantação e/ou por centrifugação.

A fase mais pesada é composta de glicerina bruta, impregnada dos excessos utilizados de álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é constituída de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, também impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas.

### Recuperação do álcool da glicerina

A fase pesada contendo água e álcool é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado.

### Recuperação do álcool dos ésteres

Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual presente na fase mais leve é recuperado, liberando, para as etapas seguintes, os ésteres metílicos ou etílicos purificados.

### Desidratação do álcool

Os excessos residuais de álcool, após os processos de recuperação, contêm quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação.

No caso da desidratação do metanol, a destilação é bastante simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande, e também inexistente o fenômeno da azeotropia que dificulta a completa separação. Diferentemente, a desidratação do etanol complica-se em razão da azeotropia, associada a volatilidade relativa não tão acentuada como é o caso da separação da mistura metanol – água.

### Purificação dos ésteres

Os ésteres, fase mais leve, deverão ser lavados com algum tipo de solvente junto a um processo de centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente o biodiesel, o qual deverá ter suas características enquadradas nas especificações das normas técnicas estabelecidas para o biodiesel como combustível para uso em motores do ciclo diesel.

### Destilação da glicerina

As glicerinas brutas, emergentes do processo, mesmo com suas impurezas convencionais, já constituem subproduto vendável. No entanto, o mercado é muito mais favorável à comercialização da glicerina purificada, quando o seu valor é realçado. A purificação da glicerina bruta é feita por destilação a vácuo, resultando um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada. O produto de calda da destilação, ajustável na faixa de 10 a 15% da massa da glicerina bruta, que pode ser denominado de “glicerina residual”, ainda encontra possíveis aplicações importantes.

São através de todas essas etapas, que é produzido o biodiesel via rota química por catalise básica ou ácida, processos mais comuns na indústria. A seguir vamos tratar de um processo que tem ganhado muita força, e é de fato o foco desse trabalho, que é a produção de biodiesel por catalise enzimática.

## **5. BIODIESEL ENZIMÁTICO**

### **5.1 Enzimas**

Antes de entrar no assunto do processo produtivo de biodiesel por catálise enzimática, suas vantagens e desvantagens, acredito que é necessário entender, antes de mais nada o que é uma enzima, como ela funciona e suas principais características.

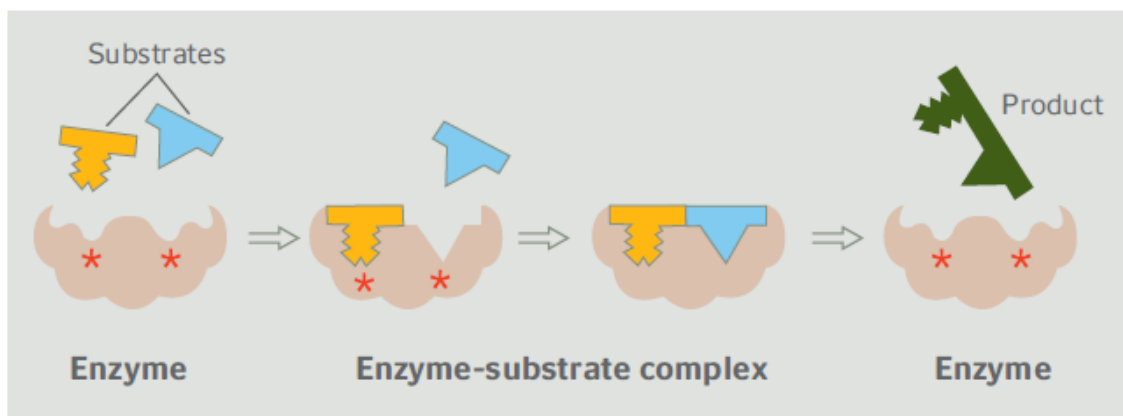
Enzimas são catalisadores biológicos de natureza proteica que participam de várias reações bioquímicas, tendo como papel fundamental o controle metabólico. São essenciais para o sistema metabólico de todos os organismos vivos e possuem um papel fundamental na degradação da matéria orgânica, na infecção do hospedeiro e deterioração dos alimentos (LEHNINGER; COX, 1985; COELHO; SALGADO; RIBEIRO, 2008).

As enzimas podem ser classificadas de acordo com as reações que catalisam: as oxidorreduções, catalisam reações de oxidação-redução; as transferases, catalisam reações de transferência de grupos funcionais; hidrolases, que catalisam reações de hidrólise; liases, catalisam quebra de ligações; isomerases, catalisam reações onde um substrato transforma-se em um produto isômero e ligases, catalisam a ligação covalente de moléculas, com simultânea quebra de uma ligação de alta energia (ORLANDELLI et al., 2012).

A funcionalidade de qualquer enzima é geralmente limitada a uma reação específica, que naturalmente impede quaisquer reações colaterais indesejadas. Devido a essa especificidade, a ação da maioria das enzimas pode ser comparada a uma chave em uma

fechadura, exemplo clássico, apenas um conjunto específico de substratos se encaixará no sítio ativo de uma enzima, e somente uma conversão catalítica poderá ocorrer, assim como podemos observar na figura 9 (NOVOZYMES, 2016).

**Figura 9** – Modelo de funcionamento de uma reação enzimática (modelo chave-fechadura)



Fonte: (NOVOZYMES, 2016).

O interesse industrial por tecnologias enzimáticas vem aumentando gradativamente. As enzimas são catalisadores biológicos de altíssima eficiência catalítica, em geral bem maior que a dos catalisadores sintéticos, pois têm alto grau de especificidade por seus substratos, aceleram reações químicas específicas e, em alguns casos, podem funcionar tanto em soluções aquosas quanto em solventes orgânicos. São responsáveis por diminuir a energia de ativação para que as reações bioquímicas possam acontecer sem alterações em seu equilíbrio já que não são consumidas na reação (GAMBA, 2009).

A União Internacional de Bioquímica e Biologia Molecular (IUBMB) reconhece a existência e/ou descoberta de 3.000 diferentes enzimas. Foi adotado um sistema de classificação funcional, no qual as enzimas são classificadas com base no tipo de reação que catalisam. Elas foram divididas em 6 classes principais e várias subclasses, todas essas funções e classificações podem ser melhor organizadas e entendidas, visualizando a tabela 6 (GERPEN, 2005).

## 5.2 Enzima lipase

As lipases estão presentes em diversos organismos como animais, plantas, fungos e bactérias. Em seu ambiente natural, estas enzimas possuem a função de catalisar a hidrólise de triglicerídeos aos ácidos graxos correspondentes e ao glicerol. Elas possuem atividade em temperaturas que variam desde a temperatura ambiente até 70 °C e em pH na faixa de 3,5 a 9. Estas enzimas não requerem a presença de co-fatores (COSTA, 1999).

As lipases são responsáveis principalmente pela hidrólise de glicérides, sendo assim classificadas como hidrolases. Entretanto, outros ésteres de elevada e baixa massa molecular, são aceitos como substrato por este grupo de enzimas. As principais reações catalisadas por lipases podem ser classificadas como: hidrólise, esterificação, interesterificação, alcoólise, acidólise; essas três últimas reações, são agrupadas frequentemente em um único termo, chamado de transesterificação. Isto ocorre em função do ataque nucleofílico que a enzima realiza sobre o grupo carbonila do éster (GAMBA, 2009).

**Tabela 6** – Sistema de classificação funcional das enzimas

Classe de Enzimas	Algumas Subclasses	Tipos de Reações Catalisadas
Oxidoredutases	Desidrogenases Oxidases Redutases	Formação de ligação dupla por eliminação de H <sub>2</sub> Oxidação Redução
Transferases	Quinase Transaminase	Transferência de um grupo fosfato Transferência de um grupo amino
Hidrolases	Lipases Nucleases Proteases	Hidrólise de um grupo éster Hidrólise de um grupo fosfato Hidrólise de um grupo amido
Liases	Descarboxilases Desidrases	Eliminação de CO <sub>2</sub> Eliminação de H <sub>2</sub> O
Isomerases	Epimerases	Isomerização de um centro estereogênico
Ligases	Carboxilases Sintetases	Adição de CO <sub>2</sub> Formação e clivagem de ligações C-O, C-S, C-N, C-C.

Fonte: Gamba (2009).

Estas enzimas apresentam um complexo mecanismo catalítico. Em soluções aquosas homogêneas, a lipase está essencialmente numa conformação fechada e inativa, onde o sítio ativo está completamente isolado do meio reacional por meio de uma cadeia oligopeptídica chamada de *flap* ou *lid* ou “tampa”, que bloqueia a entrada do substrato até o sítio ativo. Esta cadeia polipeptídica apresenta vários resíduos aminoácidos hidrofóbicos em seu interior, que interagem com as regiões hidrofóbicas ao redor do sítio ativo. Esta conformação pode existir em um equilíbrio parcial com a conformação aberta e ativa, onde a tampa abre e estabiliza-se em função das interações iônicas ou ligações ponte de hidrogênio com partes específicas da superfície da enzima, permitindo o acesso do substrato até o sítio ativo, como mostra a Figura 10 (PALOMO et al., 2006).

**Figura 10 – Adsorção Interfacial da Lipase.**



Fonte: Palomo et al. (2006).

Muitos processos de importância industrial são realizados por meio de metodologias químicas. A maioria dos processos, nos quais as lipases têm potencial de aplicação envolvem a modificação e/ou a derivatização de gorduras, óleos e substâncias relacionadas usando procedimentos químicos clássicos. Como a produção de biodiesel, onde são utilizadas temperaturas elevadas, meios reacionais corrosivos e muitas vezes pressões altíssimas. Já na catálise enzimática utilizando lipases, não há corrosão dos equipamentos e grande parte dos processos são realizados em pressões e temperaturas baixas, permitindo menos gastos de energia, comprovando que o processo enzimático é uma ótima metodologia a ser empregada (GANDHI, 1997; GAMBA, 2009).

### **5.3 Tecnologia de produção de biodiesel enzimático**

A tecnologia enzimática apareceu como área de investigação durante os anos 60, com o início da imobilização de enzimas para sua utilização em processos químicos. Desde então, os processos enzimáticos têm sido utilizados em diversos setores, incluindo construção de biossensores, síntese enzimática de compostos bioativos, obtenção de novos biopolímeros, processos em indústria químicas tradicionais como papel e celulose, têxtil, cosméticos, combustíveis e energia (KRAJEWSKA, 2014; HASAN et al., 2006).

As limitações na obtenção de produtos e intermediários de interesse comercial podem ser associadas, entre outras razões, os catalisadores químicos utilizados, que não apresentam uma eficiência de conversão tão alta e exigem condições de operação com alto consumo de energia, para manter certos níveis de temperatura e pressão (MARCHETTI et al., 2007; RANGANATHAN et al., 2008; ANTCZAK et al., 2009)

O interesse industrial por tecnologias enzimáticas vem aumentando gradativamente. As enzimas são catalisadores biológicos de altíssima eficiência catalítica, em geral muito maior que a dos catalisadores sintéticos, pois têm alto grau de especificidade por seus substratos diminuindo a produção de subprodutos indesejáveis, aceleram reações químicas e, em alguns casos, podem funcionar tanto em soluções aquosas quanto em solventes orgânicos. Este comportamento das enzimas permite uma redução expressiva de custos e gastos energéticos ao final do processo (NELSON, 2000).

Atualmente, o processo de produção comercial de biodiesel é fundamentalmente realizado por via química, mas o processo enzimático tem despertado grande interesse da comunidade científica visto que uma grande quantidade de trabalhos foram publicados nos últimos 20 anos (GAMBA, 2009).

A catálise alcalina é preferencialmente empregada, pois estes catalisadores apresentam uma alta conversão em um curto período de tempo de reação. Entretanto esses processos possuem muitas desvantagens, que incluem a intensa energia envolvida, os ácidos graxos livres e a água, que interferem na reação, a necessidade de eliminar o catalisador e a dificuldade de recuperar o glicerol. Estes inconvenientes podem ser superados por meio da utilização do processo enzimático, o qual tem atraído considerável atenção por produzir produtos altamente puros, permitir a fácil separação do glicerol, pode ser realizado em meio aquoso e operar em condições brandas de temperatura e pressão (GAMBA, 2009).

Existem também algumas condições em que os processos tradicionais para produção de biodiesel não se aplicam de forma adequada, como quando se trabalha com óleos de elevada acidez, visto que com este tipo de matéria-prima, as reações em meio alcalino acabam saponificando o óleo, produzindo sais de ácidos graxos (sabão) ao invés de ésteres de ácidos graxos (biodiesel). Sendo assim, a produção de biodiesel pelo processo de transesterificação com catálise enzimática utilizando lipases, surge como uma alternativa ao processo convencional de catálise alcalina, principalmente quando se trabalha com matérias-primas de menor qualidade, com elevada acidez por exemplo (HAMA; KONDO, 2013).

A catálise enzimática consegue também converter os ácidos graxos livres (AGL), ou *free fatty acids* (FFA), presentes no óleo em ésteres, por meio de uma reação que ocorre paralelamente, denominada esterificação. As enzimas são catalisadores biológicos que apresentam diversas vantagens em sua utilização, como por exemplo: toleram maiores níveis de água na matéria-prima, requerem menores níveis energéticos por exigirem condições mais brandas de operação (pH, temperatura e pressão), necessitam de baixas quantidades de álcool, podem ser reutilizadas diversas vezes se um bom mecanismo de recuperação for empregado e

possuem um alto rendimento de reação. Mas deve se ressaltar que o processo com emprego de enzimas apresenta algumas desvantagens, como: elevados tempos de reação, inativação do catalisador devido às condições de reação (excesso de álcool, por exemplo) e principalmente o elevado custo de sua implementação e aquisição. Um comparativo entre os principais processos para produção de biodiesel é apresentado na Tabela 7 (SILVA, 2014; RANGANATHAN, 2007).

Outro aspecto muito interessante na catalise enzimática é a conformação de um fluxograma de produção de biodiesel mais simples e menos oneroso, principalmente nas etapas de separação e purificação, se comparado com o fluxograma convencional, utilizando transesterificação com catálise básica ou ácida (RANGANATHAN et al., 2007).

**Tabela 7** – Comparação entre os diferentes processos para obtenção de biodiesel.

Variável	Catálise alcalina	Catálise ácida	Álcool supercrítico
Temperatura de reação (°C)	60 – 70	55 – 80	239 – 385
Ácidos graxos livres no material	Produto saponificável	Ésteres	Ésteres
Rendimento de ésteres	Normal	Normal	Bom
Recuperação do glicerol	Difícil	Difícil	-
Purificação dos ésteres	Repetidas Lavagens	Repetidas lavagens	-
Custo de produção do catalisador	Barato	Barato	Médio
Variável	Catálise enzimática	Catálise Heterogênea	
Temperatura de reação (°C)	30 -40	180 – 220	
Ácidos graxos livres no material	Ésteres	-	
Rendimento de ésteres	Alto	Normal	
Recuperação do glicerol	Fácil	Fácil	
Purificação dos ésteres	Fácil	Fácil	
Custo de produção do catalisador	Relativamente caro	Potencialmente barato	

Fonte: Santos (2016).

Quando falamos de processos enzimáticos estamos considerando uma variedade muito maior de matérias-primas para a produção de biodiesel, pois as enzimas se adequam a reações com uma variedade enorme de substâncias, que muitas vezes não precisam passar por tratamentos para serem utilizadas, pois as enzimas toleram uma variação na composição em função do estado de conservação das mesmas, como exemplo os óleos residuais que apresentam elevados níveis de acidez e conteúdo de água. Isso é excelente para o custo de produção, já que a matéria-prima não necessita de um grau de pureza tão elevado, barateando o processo e,

pensando ainda nos óleos residuais, também apresenta um caráter sustentável e ambiental enorme no processo já que estão sendo utilizados resíduos de outros processos (HAMA; KONDO, 2013).

Os fatores mais problemáticos nas matérias-primas são os níveis de acidez e teores de água. No caso de utilizar catalise enzimática o elevado índice de acidez torna-se benéfico, pois juntamente com a reação de transesterificação ocorre uma reação em paralelo denominada, esterificação, que acelera o processo de síntese dos ésteres alquílicos convertendo os ácidos graxos livres em solução em ésteres alquílicos de ácidos graxos. E o mesmo acontece com os altos teores de água, que para este processo também é um benefício, pois a água é um dos reagentes que deve ser adicionado, visto que ela é necessária para realizar algumas etapas da reação, como a hidrólise do ácido graxo da estrutura do triacilglicerol para em seguida o mesmo ser esterificado com álcool, além disso a água é necessária para hidratar a própria enzima, permitindo que seu sítio ativo encontre o substrato, principalmente quando se utiliza enzimas livres (SANTOS, 2016; HAMA; KONDO, 2013).

Vamos analisar alguns aspectos que podem influenciar de forma positiva e negativas a produção de biodiesel por catálise enzimática.

#### Teor de água

Na produção enzimática de biodiesel, a lipase exerce sua ação catalítica em meio predominantemente não-aquoso, a água desempenha várias funções, apresentando forte influência sobre a atividade catalítica e a estabilidade da enzima. Ativação da lipase pela água envolve mudança conformacional da enzima, que depende da disponibilidade de água, gerada pela interface óleo/água. Dessa forma, podemos associar o rendimento da reação de transesterificação com o tamanho da área interfacial dos mesmos, que pode ser aumentada de acordo com o aumento da quantidade de água adicionada no processo. Porém, alguns cuidados devem ser tomados, pois as lipases são hidrolases e o excesso de água pode favorecer a reação de hidrólise, causando redução das taxas de conversão por transesterificação (GOG et al. 2012; LU et al., 2009).

Alguns estudos reportam um desempenho reduzido em reações conduzidas com óleos contendo elevados teores de água (óleo de fritura) empregando uma combinação de lipases. Porém, outros estudos mostram que a adição, de quantidades específicas de água na reação aumenta de forma positiva a velocidade da reação e por consequência a velocidade de formação de ésteres de ácidos graxos (HSU et al., 2004; NIE et al., 2006)



Dessa forma o conteúdo de água ideal para maximização da atividade enzimática depende do tipo de reação, da matéria-prima empregada, da lipase utilizada e do solvente orgânico utilizado. Muitos estudos mostram que a adição, de quantidades específicas de água na reação aumenta de forma positiva a velocidade da reação e por consequência a velocidade de formação de ésteres de ácidos graxos. (JEGANNATHAN ET AL., 2008; LU et al., 2009; TAN et al., 2010).

#### Efeito inibidor do álcool

Nas reações de transesterificação (óleo: álcool), álcoois de cadeia curta apresentam um impacto negativo na estabilidade das lipases, e este efeito inibidor aumenta com o incremento da temperatura. Em função do seu preço e disponibilidade, metanol e etanol são os álcoois mais empregados na produção industrial de biodiesel, entretanto eles apresentam elevada inativação sobre a atividade catalítica da enzima, comparativamente com os álcoois alifáticos de cadeia longa (GOG et al., 2012).

Em certos estudos, já foi reportado que o grau de inativação é inversamente proporcional ao número de átomos de carbono presente na molécula de álcool. Logo o efeito inibidor dos álcoois na atividade das lipases parece diminuir com o aumento da massa molecular do álcool no óleo. Dessa forma diversas estratégias estão sendo propostas solucionar este problema com a adição gradativa de metanol, mudanças de agente e uso de solventes, entretanto, este último não é utilizado em escala industrial devido à dificuldade de recuperação do solvente (TAN et al., 2010).

#### Efeito do Glicerol

Durante a reação de transesterificação de óleos vegetais, é preciso observar o efeito do glicerol, subproduto da reação, sobre a eficiência do processo. O glicerol dificulta a difusão do substrato na molécula da lipase reduzindo a eficiência reacional. Isso ocorre porque o glicerol é um líquido viscoso de carácter hidrofílico, que adsorve na superfície da enzima, formando uma camada hidrofílica, limitando a atuação da enzima em substratos hidrofóbicos, e por consequência prejudica o rendimento da transesterificação (HAMA et al., 2011; TAN et al., 2010).

Sendo assim, do ponto de vista de planejamento e operação de uma planta industrial, a remoção eficiente do glicerol pode ser um obstáculo na implementação de reatores de leito fixo. Este efeito indesejável do glicerol leva à diminuição da estabilidade operacional do biocatalisador, impactando na viabilidade econômica do processo. Visando amenizar os efeitos

negativos do glicerol, utiliza-se sílica gel e outras substâncias adsorventes na extração de glicerol. Também se tem investigado a adição de solventes orgânicos (n-hexano ou terc-butanol) para assegurar a homogeneidade da mistura reacional, consequentemente, reduzir a viscosidade do meio reacional (LAI et al., 2005).

#### 5.4 Catalise enzimática

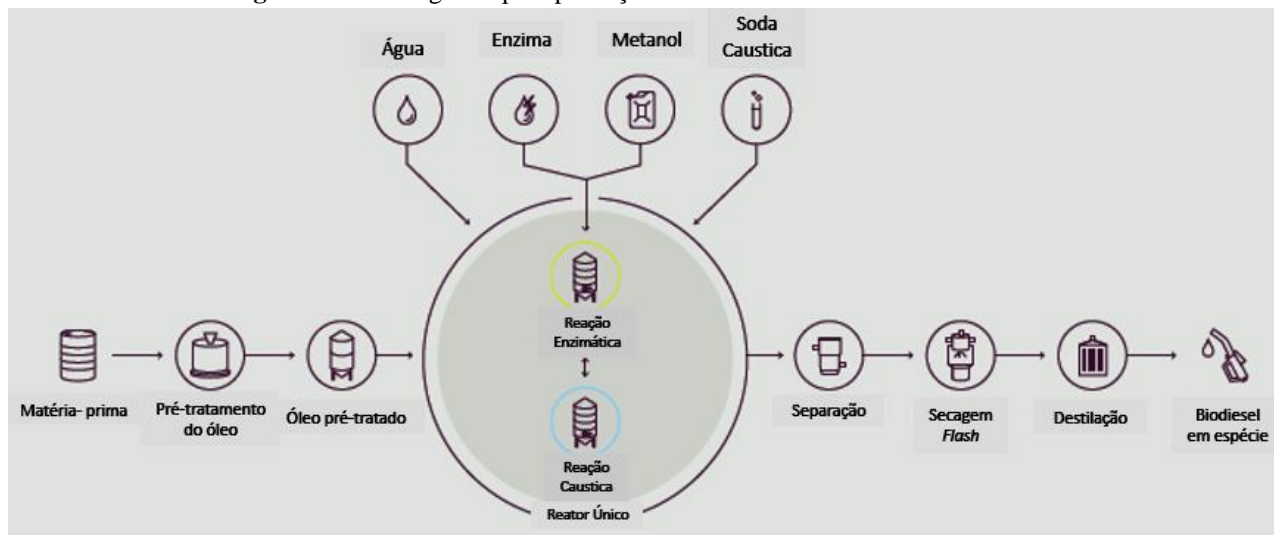
O processo descrito abaixo foi sintetizado por meio do manual – *The Novozymes Enzymatic Biodiesel Handbook*. Com o objetivo de exemplificar, como mostra a figura 10, e mostrar de forma prática e aplicada o processo de produção de biodiesel via rota enzimática.

##### Pré-tratamento da matéria-prima

A neutralização ácida utilizando NaOH é o pré-tratamento mais importante realizado, na maior parte das matérias-primas oleaginosas, antes da etapa de reação enzimática. É também muito recomendado que o óleo ainda não tratado, seja aquecido a 80 °C a fim de permitir a separação/retirada de qualquer água livre ou partículas contaminantes.

Além disso, também são recomendadas como etapas de pré-tratamento à lavagem com água e secagem *flash*, antes da adição de NaOH para a neutralização da matéria-prima. Após o devido tratamento que o óleo é submetido, o mesmo é direcionado ao tanque de armazenamento onde ele será mantido a uma temperatura pré-definida para a sua utilização na reação enzimática, normalmente as temperaturas ótimas para utilização do óleo na reação giram em torno de 37 °C a 40 °C.

**Figura 11** – Fluxograma para produção de biodiesel via rota enzimática



Fonte: NOVOZYMES, 2016

### Tanque de armazenamento de Água

Para esse tipo de reação, foi utilizando a enzima *Eversa Transforme* (NS-40116), é requerido a utilização de 2% de água em massa de óleo. Ela pode ser adicionada como água livre, através de canal de alimentação com vazão constante ou colocada toda diretamente no reator.

A quantidade de água equivalente a 2% em massa de óleo pode vir por meio de várias contribuições no processo reacional. O óleo de alimentação conterá resíduos de umidade do processo de pré-tratamento (500-5000 ppm), o NaOH necessário para a neutralização de ácido também contribuem para a umidade. Além disso, a esterificação de ácidos graxos livres, também produzirão uma molécula de água por molécula de ácido graxo livre. Para óleos de alimentação com altas taxas de ácidos graxos livres, a umidade necessária pode ser totalmente produzida via esterificação, mas uma carga inicial de água de no mínimo 1% ainda é necessária para iniciar a reação. Se a adição de água for necessária para atender a carga de 2% em massa, ela pode ser adicionada como água livre ou como um componente da corrente metanol úmida.

### Tanque de armazenamento enzimático

Para produção em larga escala, um tanque para armazenagem da enzima pode ser uma vantagem para o processo. Na maioria dos casos a enzima pode ser armazenado em um tanque separado do processo e posteriormente adicionada na reação. Para armazenamento da enzima em longos períodos de tempo, que podem ser superiores a 6 meses uma temperatura menor que 10 °C é recomendada.

### Tanque de armazenamento de metanol

Para a produção de biodiesel enzimático, é necessário que o tanque de metanol seja alocado a parte do processo e que o mesmo seja bombeado com uma vazão constante para alimentar a reação enzimática. Normalmente a concentração de água no processo é controlada por meio da existência de dois tanques de metanol, um com metanol úmido (MeOH + água) e outro com metanol puro. A fim de reduzir custos para o processo e deixar o mesmo mais eficiente energeticamente, o metanol úmido utilizado é reciclado no processo.

A quantidade de metanol utilizada é calculada com base na quantidade de ácidos graxos livres contidos no óleo utilizado como matéria-prima. Um equivalente de metanol corresponde à um mol de metanol por mol de ácido graxo total.

O metanol é adicionado gradualmente durante as primeiras 20 a 30 h da reação, em porções igualmente divididas. Após 4 a 6 h de reação é importante controlar a concentração de metanol na fase pesada, isso é ponderado e levado em conta em função da quantidade de ácidos graxos livres presentes na matéria prima utilizada.

### Reator Enzimático

O reator enzimático é fator principal para o dimensionamento do restante de todo o processo. Como material para o reator enzimático o recomendado é o aço inoxidável, com uma relação de altura/diâmetro de 1.0 para 1.5 com fundo inclinado ou em forma de cone.

O reator deve ser equipado com saída inferior para retirada do glicerol, à medida que o mesmo é produzido durante a reação.

A temperatura recomendada a ser mantida durante toda a reação é em torno de 40 °C, pois a partir de temperaturas acima de 45 °C, começa a ocorrer a inativação da enzima. Não necessariamente, porém muito bom, é recomendado também o aquecimento da mistura reacional a 60 °C após a reação para acelerar a sedimentação do glicerol após o polimento caustico. Outro aspecto importante à ser considerado no tanque é a instalação de sensores de nível, a fim de evitar transbordo, para isso podem ser instaladas “saídas” ao longo do eixo vertical do reator para o controle do nível da mistura reacional no tanque e também para coleta de amostras do biodiesel para testes de controle de qualidade durante a reação.

### Agitação/Mistura

A taxa de produção de biodiesel é proporcional à área superficial da interface entre a fase leve (biodiesel) e a fase pesada (glicerol). Uma agitação eficiente é a melhor maneira de diminuir o tamanho das gotículas da fase pesada suspensas e assim, aumentar a área de contato superficial. Um aviso importante é que a emulsão da mistura reacional, pode ser irreversível se a energia aplicada durante a agitação for muito alta, sendo assim é necessário manter uma agitação constante balanceada.

Existem várias alternativas para garantir uma agitação eficiente no tanque reacional. Uma solução é utilizar um dispositivo de mistura do tipo bocal chamado de edutor, que está sendo usado com sucesso em plantas enzimáticas comerciais em funcionamento. Um conjunto de edutores adaptados a um loop de circulação com uma bomba de circulação controlada, pode fornecer uma alta taxa de *turnover* volumétrica para a mistura primária no processo reacional. Com os edutores, a intensidade da mistura no reator deve girar todo o

volume a cada 20 min para atingir boas taxas de reação. Desenhar o fluxo de circulação a partir de uma saída inferior evita a formação de bolsas, da fase pesada, precipitada e a colocação estratégica dos bicos e dutos garante uma boa mistura no reator.

### Separação e Centrifugação

O objetivo principal na etapa de separação primária é separar o biodiesel “cru”, fase leve, da fase pesada no reator. A decantação gravitacional dentro do reator é possível e é um processo simples para separação de fases, que pode durar horas. Com o objetivo de reduzir o tempo de decantação, e consequentemente o tempo para separar as duas fases, é recomendado utilizar a operação unitária de centrifugação.

Após a separação das fases, a fase pesada é formada (água + glicerol + metanol), essa fase deve ir para um evaporador, com o objetivo de recuperar o metanol e ser reutilizado no processo com o objetivo de reduzir custos. A glicerina restante é armazenada e pode ser comercializada como glicerina bruta.

### Etapa de polimento

Nessa etapa o biodiesel passa por uma fase de polimento, onde compostos cáusticos, como NaOH e KOH, que irão saponificar parte dos ácidos graxos que não reagiram no reator, assim como parte dos tri-, di- e monoglicerídeos que devem ser retirados em uma outra etapa posterior de centrifugação e assim atinjam as especificações do biodiesel final. Após a adição da solução básica, deve ser adicionada uma solução de ácida, com o objetivo de neutralizar a solução e equilibrar o pH do biodiesel para neutro.

Após a etapa de polimento o biodiesel deve ser submetido a outra centrifugação, com o objetivo de retirar os sabões formados, que devem ser direcionados para a estação de tratamento de efluentes da unidade.

### Lavagem e Secagem

Por último o biodiesel deve ser lavado com água alcalina (solução de 0,3% NaOH) para retirar o restante dos sabões e ácidos graxos livres que ainda poderiam estar impregnados. Toda a água em excesso e utilizada na etapa de lavagem serão evaporadas na etapa de secagem, em um secador rotativo ou evaporador de película descendente, por exemplo, que pode atingir até 150 °C. Por último o biocombustível, pode ainda ser submetido a uma destilação com o objetivo de aumentar o grau de pureza em relação a presença de água e metanol.

## 6. Conclusão

Pelo trabalho apresentado foi possível observar como o biodiesel tem ganhado cada vez mais enfoque no cenário internacional e nacional, por meio de investimentos em novas pesquisas por empresas do setor privado e público, que tem gerado cada vez mais novas descobertas ou aperfeiçoamento na aplicação do biodiesel em motores convencionais aumentando gradativamente a proporção de biocombustível utilizado nos *blends* compostos por biodiesel e diesel convencional.

Essa ascensão do biodiesel se deve também, às novas políticas públicas, dentro e fora do país, que têm aberto campo e, de certa forma forçado, a implementação do mesmo através de montadoras que têm desenvolvido novos motores com compatibilidade cada vez maior e desempenho semelhante ao do diesel convencional. Não somente em parceria com montadoras, mas também em políticas sociais e tecnológicas, que têm aumentado muito a produção ou aproveitamento, de materiais-primas para a produção de biodiesel.

Em paralelo, cada vez mais estão sendo desenvolvidas novas tecnologias e aperfeiçoamentos em métodos de produção do biodiesel em escala industrial, para rotas mais tradicionais como catálise ácida ou básica e principalmente na rota enzimática, um dos grandes focos deste trabalho. Através dessa pesquisa, foi possível perceber um grande esforço de muitos pesquisadores e empresas para, cada vez mais, viabilizar a produção de biodiesel enzimático em diferentes escalas de produção, com a utilização de novas matérias-primas, implementando condições de processos cada vez mais desafiadoras em termos de eficiência energética e eficiência dos processos.

Vendo a tendência de como os governos de muitos países estão tratando o tema da substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis, tendo em vista novas políticas públicas e tratados internacionais, com certeza o biodiesel é uma realidade hoje no cenário energético mundial e tem tudo para ganhar cada vez mais espaço na substituição ao diesel convencional. Em um meio onde eficiência energética x eficiência de processo x custo de produção são os três maiores pilares e têm diversos desafios como, considerar a produção de biodiesel utilizando uma matéria-prima viva, que pode de ser reutilizada, apresenta grande especificidade de reação, altas taxas de conversão e diminui o consumo energético em partes do processo de produção, ou seja diversos fatores extremamente importantes no contexto industrial e econômico. Sendo assim é pouco provável prever, que a utilização de enzimas não comece a ganhar cada vez mais espaço no meio industrial e comercial.

Muito ainda precisa ser desenvolvido e aprimorado, tendo em vista diversos *gaps* e desafios na área de produção de biodiesel enzimático, como: aumentar os ciclos de reutilização das enzimas na produção de biodiesel na forma livre e imobilizada, desenvolver novos tipos de lipases cada vez mais específicas para certos tipos de matérias-primas, trabalho muito realizado por empresas como a *Novozymes* e *DuPont*, ou até mesmo enzimas mais robustas que consigam catalisar diversos tipos de matérias-primas e assim facilitando a utilização de diversos resíduos de outros processos industriais, desenvolver métodos de produção cada vez mais eficientes para utilização do etanol na reação de transesterificação enzimática, diminuir os tempos reacionais e melhorar cada vez mais a eficiência reacional, procurar entender melhor o efeito da água na reação de transesterificação, através de testes em escala laboratorial e industrial, para ativação das enzimas a um ponto onde não ocorra uma competição entre as reações de hidrólise e transesterificação, entre outros diversos desafios.

Desta forma, na área de biocatálise são necessários muitos avanços para que a sua utilização ganhe aplicação prática e competitiva, uma vez que as vantagens oferecidas por esses processos, e discutidos na literatura e nesse trabalho, ainda não têm se mostrado suficientes para atingir o objetivo desejado de substituir a catálise alcalina homogênea, mais utilizada atualmente, na escala industrial.

Apesar de resultados nesse campo terem se mostrado cada vez mais promissores, pesquisas intensivas ainda são necessárias para possibilitar a produção de biocombustíveis de forma competitiva. Pelos últimos avanços tecnológicos e científicos, cada vez mais os novos trabalhos migrarão mais rapidamente da fase de pesquisa para a fase de aplicação e implementação. Um grande horizonte que se abre para essa área é a engenharia genômica, que podem trabalhar em sinergia com a indústria dos biocombustíveis, tendo em vista a tendência cada vez maior da utilização de matérias-primas “vivas”, como catalisadores enzimáticos, matérias primas de origem vegetal e animal.

Sendo assim, um cenário promissor, com campos ainda inexplorados e com grandes potenciais, que se mostram a frente da produção de biocombustíveis, especialmente do biodiesel produzido por meio de rotas enzimáticas.

## Referências Bibliográficas

AARTHY, M. et al. Enzymatic transesterification for production of biodiesel using yeast lipases: An overview. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, p. 1951 – 1601, 2014.

ABBASZAADEH, A.; GHOBADIAN, B.; OMIDKHAH, M.; NAJAFI, G. Current biodiesel production technologies: A comparative review. **Energy Conversion and Management**, v. 63, p. 138 – 148, 2012.

ANP. Agência do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. 2015.

ANP. Agência do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. 2017.

ANP. Agência do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim Mensal do Biodiesel – Fevereiro**. 2015.

ANUAR, M. R.; ABDULLAH, A. Z. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 208 – 223, 2016.

ATABANI, A. E. A study of production and characterization of Manketti (Ricinodendron rautonemii) methyl ester and its blends as a potential biodiesel feedstock. **Biofuel Research Journal**, v. 4, p. 139 – 146, 2014.

BASHA, S. A; GOPAL, K. R; JEBARAJ, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6-7, p. 1628 – 1634, 2009.

BASKAR, G; AISWARYA, R; Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 496 – 504, 2016.



BIODIESEL. **Reciclagem de óleo de cozinha.** Disponível em: <[www.biodieselbr.com](http://www.biodieselbr.com)>. Acessado em 26 de junho de 2016. BRASIL. Resolução nº 275, de 25 de abril de 2001 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

BNDES. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. **Formação do mercado de biodiesel no Brasil.** 2007.

CARVALHO, H. M.; Biodiesel: Vantagens e desvantagens numa comparação com o diesel convencional. **Bolsista de Valor**, v.2, n.1, p. 49 – 53, 2012.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in Biotechnology**, v. 26, p. 126 – 131, 2008.

CHRISTOPHER, L. P.; KUMAR, H.; ZAMBARE, V. P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. **Applied Energy**, v. 119, p. 497 – 520, 2014.

COELHO, M. A. Z.; SALGADO, A. M.; RIBEIRO, B. D. Tecnologia Enzimática. Rio de Janeiro: Editora EPUB, 2008.

COSTA, V. E. U; AMORIN, H. L. N. **Química Nova**, v. 22, p. 863 – 873, 1999.

COSTA NETO, P. R. C.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F.; RAMOS, L. P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel por meio da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v.23, ano 4, p. 531-537, 2000.

DEFANTI, L. S. **Produção de biocombustíveis a partir de algas fotossintetizantes.** Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, v. 1, p. 11-21, 2010.

DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 14 – 34, 2009.

DIB, Henrique, F. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um motor-generador**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). UNESP. Ilha Solteira, 2010.

DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C. Frying process: selection of fats and quality control. **International Meeting on Fats & Oils Technology Symposium and Exhibition**, p. 58-66, Campinas, 1991.

ENWEREMADU, C. C; MBARAWA, M. M. Technical aspects of production and analysis of biodiesel from used cooking oil – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2205 – 2224. 2009.

EMBRAPA SOJA. **A cultura da soja**. Disponível em: <<http://www.cpsa.embrapa.br/>>. Acesso em: 10 mar. 2016.

EMBRAPA. **Gordura animal**.

Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fj1om7kf02wyiv802hvm3jholyoom.html>>. Acesso em: 10 maio. 2018.

FERNANDO, S; HALL. C; JHA. S. NO<sub>x</sub> reduction from biodiesel fuels. **Energy Fuels**, v. 20, p. 376–382, 2006.

GAMBA, M. **Produção de biodiesel através de catálise enzimática em líquido iônico**. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GANDHI, N.N. **Journal Of The American Oil Chemists Society**, v. 74, p. 621 – 634, 1997.

GHAZALI, W, N, M et al., Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 585 – 602, 2015.

GERPEN, J. V; Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097 – 1107, 2005.

GOG, A; ROMAM, M; TOSA, M; PAIZS, C; IRIMIE, F. D. Biodiesel production using enzymatic transesterification – Current state and perspective. **Renewable Energy**, v. 39, p. 10-16, 2012.

HAMA, S.; KONDO, A. Enzymatic biodiesel production: Na overview of potencial feedstocks and process development. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 386-395, 2013.

HASAN, F.; SHAH, A.A.; HAMEED, A. Industrial aplications of microbial lipases. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 39, p. 235-251, **2006**

HSU, A. F.; JONES, K.; FOGLIA, T. A; MARMER, W. N. Continuous production of ethyl esters of grease using an immobilized lipase. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 81p. 749-752, 2004.

IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Pesquisa Agrícola Municipal 2004**. Disponível em: <<http://www.ibge.org.br>>. Acesso em: 10 jan. 2006.

INOVA ÓLEO. Disponível em: <<http://www.inovaoleo.com.br/site/artigo/plano-nacional-de-residuos-solidos-2.html>>. Acesso em 26 de junho de 2016.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Blücher, 2006. 352 p.

KRAJEWSKA, B. Application of chitin-and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: *A review*, *Enzyme and Microbial Technology*, v. 35, p. 123 – 139, **2004**.

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 68, p. 223 – 248, 2010.

KRAUSE, Laíza Canielas. **Desenvolvimento do processo de produção de biodiesel de origem animal**. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2008.

LEHNINGER, A. L.; COX, M. M.; NELSON, D. L. **Princípios de Bioquímica**. 725 p. São Paulo: Sarvier, 1985.

LAI, C. C; ZULLAIKAH, S; VALI, S. R; JU, Y. H. Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 80, p. 331-337, 2005.

LIU, J. et al. Thermal decomposition of ethanol-based biodiesel: Mechanism, kinetics, and effect on viscosity and cold flow property. **Fuel**, v. 178, p. 23 – 36, 2016.

LU, J; CHEN, Y; WANG, F; TAN, T. Effect of water methanolysis of glycerol trioleate catalyzed by immobilized lipase *Candida sp* 99-125 in organic solvent system. **Journal of Molecular Catalysis B – Enzymatic**, v. 56, p. 122 – 125. 2009.

MA, F; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1 – 15, 1999.

MANRICH, A; GALVÃO, C.M.A.; JESUS, C.D.F. Immobilization of trypsin on chitosan gels. Use of different activation protocols and comparison with other supports. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 43, p. 54-61, **2008**.

MEHER, L.C; SAGAR, D.V; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248 – 268, 2006.

NELSON, D. L; COX, M. M. **Leininger Principles of Biochemistry**, Worth Publishers: New York, 2000.

NEI, K; XIE, F; WANG, F; TAN, T. Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: Optimization of the biodiesel production, **Journal of molecular Catalysis B Enzymatic**, v. 43, p. 142-147, 2006.

NEWMAN, S. Como funciona o biodiesel de algas. Beverly Hills, California, United States. Disponível em: Acesso em: 29 nov. 2010.

NOVOZYMES, **The Novozymes Enzymatic Biodiesel Handbook**. 2016.

ORLANDELLI, R. C.; SPECIAN, V.; FELBER, A. C.; PAMPHILE, J. A. Enzimas de interesse industrial: produção por fungos e aplicações. *SaBios: Revista Saúde e Biologia*, v.7, n.3, p.97-109, 2012.

PALOMO, J. M; FERNANDEZ-LORENTE, G; MATEO, C; SEGURA, R, L; ORTIZ, C; FERNANDEZ-LAFUENTE, R; GUISAN, J. M. Purification, immobilization, hiperctivation and stabilization of lipase by selective adsorption on hidrophobic supports. In: GUISAN, J, M. **Immobilization of enzymes and cells**, Madrid: Humana Press, 2006. Cap 13, p.130 -143.

PARENTE, Expedito José de Sá. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza: Tecbio – Tecnologias bioenergéticas, 2003, 66 p.

PRATES, C.P. **Formação de Mercado de Biodiesel no Brasil**. BNDS Setorial. Rio de Janeiro, v.25, p. 39-64, 2007.

PHAN, A. N; PHAN, T. M. Biodiesel production from waste cooking oils. **Fuel**, v. 87, p. 3490 – 3496, 2008.

RABELO, A. R; FERREIRA, O. M. **Coleta Seletiva de óleo residual de fritura para aproveitamento industrial**, Goiânia, 2008.

RANGANATHAN, S. V; NARASIMHAN, S. L; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3975 – 3981.

REN21. **Renewables 2014 Global Status Report**. Chapter 2 – Market and Industry Trends. (Paris: REN21 Secretariat). 2014.

SANTIN, Claudia Mara Trentin. **Síntese de biodiesel pela transesterificação e esterificação enzimática em sistema livre de solvente em banho de ultrassom**. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim, 2013.

SILVA, Jacqueline Rodrigues Pires da. **Produção de ésteres etílicos a partir de gordura suína**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2014.

SANTOS, Jaime Marcos Bohn dos. **Produção de ésteres metílicos a partir de óleo de macaúba bruto (*Acrocomia aculeata*) empregando enzima livre**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2016.

SHARMA, Y. C; SINGH, B. Development of biodiesel: Current scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 1646 – 1651, 2009.

SLUSZZ, T. **Características das potenciais culturas matérias-primas do biodiesel e sua adoção pela agricultura familiar**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Rio Grande do Sul, 2015.

TAN, T; LU, J; NIE, K; DENG, LI; WANG, F. Biodiesel production with immobilized lipase: A review. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 628-634, 2010.

TRENTIN, Claudia Mara. **Estudo da cinética de transesterificação não-catalítica de óleo de soja com co-solvente em reator micro tubo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim, 2010.

VEÍCULO elétrico. 2010. Disponível em: Acesso em: <<http://co109w.col109.mail.live.com/default.aspx?wa=wsignin1.0>> 1 dez. 2010.

XI, J.; LONG, X. A review of the ecological and socioeconomic effects of biofuel and energy policy recommendations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 61, p. 41 – 52, 2016.

YAAKOB et al. Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 184 – 193, 2013.